

---

# ENTSTEHUNG FS-LASER-INDUZIERTER STUFENARTIGER STRUKTUREN AUFGRUND VON LASER-MATERIAL- WECHSELWIRKUNG

---

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
- Dr. rer. nat. -  
genehmigte Dissertation

von  
M. Sc. Emanuel Särchen  
geboren am 04.03.1987 in Haldensleben

2017

Referent: Prof. Dr. Holger Lubatschowski  
(Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover)

Korreferent: Prof. Dr. Alexander Heisterkamp  
(Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover)

Tag der Promotion: 07.07.2017

"It ain't what you don't know that gets you into trouble. It's what you know for sure that just ain't so."

- *Mark Twain* -



# Zusammenfassung

In der Ophthalmologie hat sich der Femtosekunden-Laser zur Dissektion von Kornea- und Linsengewebe etabliert, wohingegen in der Laser-Materialbearbeitung vielfältige Anwendungen zum Trennen von Gläsern und transparenten Polymeren vorhanden sind. Jedoch treten bei der Applikation des Laser-Strahls in den optisch transparenten Materialien parasitäre Effekte, wie die Entstehung stufenartiger Strukturen auf, welche bisher lediglich phänomenologisch beschrieben wurden.

Daher ist es Gegenstand dieser Arbeit, einen Einfluss von Prozess- und Materialparametern auf die Entstehung stufenartiger Strukturen in Augengewebe und dem Hydrogel Dihydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit variablem Wassergehalt zu untersuchen sowie die physikalische und chemische Ursache des Effekts zu eruieren.

In HEMA konnte gezeigt werden, dass bei einer numerischen Apertur von 0,6 eine Reduktion des räumlichen Pulsabstands unter 50 nm und eine Erhöhung der Pulsenergie die Strukturbildung verstärken. Des Weiteren wurde die orts aufgelöste Raman-Spektroskopie dazu genutzt, um Laser-induzierte chemische Veränderungen in den Schwingungszuständen der Moleküle zu quantifizieren, welche eine lokale Reduktion der Schwelle bewirken und somit den Ort des optischen Durchbruchs nachfolgender Laser-Pulse beeinflussen. Durch eine Verwendung der digitalen Holographie mit kontinuierlicher Beleuchtung und in einer Pump-Probe-Konfiguration konnte die Laser-induzierte Materialmodifikation von einigen hundert Femtosekunden bis zu einigen Sekunden nach der Laser-Applikation quantitativ gemessen werden. Somit wurde der zeitliche und räumliche Verlauf der Materialveränderung abgebildet und es konnte die Ursache der stufenartigen Strukturen auf das Laser-induzierte Plasma zurückgeführt werden. Die experimentellen Erkenntnisse wurden zudem durch numerische Simulationen der Temperaturverteilung, der Änderung des Brechungsindex und des Einflusses einer Änderung der Schwellintensität auf den Ort des optischen Durchbruchs ergänzt.

Zusammenfassend konnte eine chemische Materialveränderung und ein Temperatureinfluss als Ursache der stufenartigen Strukturen definiert werden. Darüber hinaus wurde dargestellt, wie die Entstehung der Stufenbildung vermieden werden kann.

**Schlagwörter:** Femtosekunden-Laser-Material-Wechselwirkung, Stufenartige Strukturen, Photodisruption, Hydrogele, Digitale Holographie



# Abstract

In ophthalmology, femtosecond lasers are well established tools for dissection of cornea and ocular lens tissue. Furthermore, versatile applications for cutting glasses and transparent polymers exist in the area of laser material processing. However, parasitic effects, such as the creation of step like structures appear when laser cutting inside a transparent material. To date, these structures were only described empirically.

Hence, this work establishes the physical and chemical mechanisms behind the effects observed and describes the influence of process and material parameters onto the creation of step like structures in ocular tissue and the hydrogel, Dihydroxyethylmethacrylat (HEMA) with variable water content.

By focusing laser pulses using an objective with a numerical aperture of 0.6 in HEMA, reduced pulse separation distance below 50 nm and rise in pulse energy enhances the structuring effect. Spatial resolved Raman spectroscopy was used to measure the laser induced chemical modification, which results into a reduced breakdown threshold. The reduction in threshold influences the position of optical breakdown for the succeeding laser pulses. The laser induced material modification was imaged quantitatively from several hundreds of femtoseconds up to seconds after laser application by using digital holographic microscopy with continuous illumination and in a pump probe configuration. Herewith, the temporal and spatial change of the material was imaged and the cause of the step like structures was attributed to the formation of laser induced plasma. Additionally, the experimental findings were supplemented with numerical simulations of the temperature distribution, the refractive index change and the influence of reduced damage threshold onto the position of optical breakdown.

In summary, chemical material change and temperature influence were defined as causes of the step like structures. Furthermore, the parameters to avoid these structures were identified.

**Keywords:** Femtosecond laser material interaction, step like structures, photodisruption, hydrogels, digital holographic analysis





## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einsatzgebiete des Femtosekunden-Lasers . . . . .	1
1.2	Beschreibung des zu untersuchenden Effekts . . . . .	2
1.3	Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Theoretische Beschreibung der Wechselwirkungseffekte</b>	<b>7</b>
2.1	Wechselwirkung ultrakurzer Laser-Pulse in transparenten Medien	7
2.1.1	Einfluss des Nichtlinearen Brechungsindex . . . . .	7
2.1.2	Photodisruption in Wasser . . . . .	13
2.1.3	Effekte unterhalb der Durchbruchschwelle . . . . .	20
2.1.4	Unterschiede der Wechselwirkung in wässrigen und nicht-wässrigen Medien . . . . .	22
2.2	Thesen zur Entstehung stufenartiger Strukturen . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden und Materialien</b>	<b>29</b>
3.1	Beschreibung der verwendeten Materialien . . . . .	29
3.2	Experimenteller Aufbau zur Laser-Applikation im Material . . . .	30
3.3	Raman-mikroskopische Analyse . . . . .	33
3.4	Aufbau eines holographischen Mikroskops mit fs-Laser . . . . .	34
3.4.1	Experimenteller Aufbau des Michelson-Interferometers und Implementierung eines fs-Lasers . . . . .	34
3.4.2	Rekonstruktion des Phasenbildes . . . . .	40
3.4.3	Automatische Aberrationskompensation . . . . .	44
3.4.4	Kalibration des Systems . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Einfluss von Material- und Laser-Parameter auf die Größe der Strukturen</b>	<b>49</b>
4.1	Quantitative Analyse der stufenartigen Strukturen im Gewebemodell . . . . .	49
4.1.1	Variation der Bearbeitungsparameter . . . . .	49
4.1.2	Variation des Wassergehalts . . . . .	57
4.2	Raman-mikroskopische Analyse stufenartiger Strukturen . . . .	58
4.3	Qualitative Analyse des Effekts in biologischem Gewebe . . . .	60
4.4	Diskussion . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Quantitative Phasenmessung der Laser-Applikation</b>	<b>65</b>
5.1	Quantitative Phasenmessung Laser-induzierter Strukturen . . . .	65
5.1.1	Messung der räumlichen Phasenänderung . . . . .	65
5.1.2	Messung der zeitlichen Phasenänderung . . . . .	67

---

5.1.3	Messung der zeitlichen Phasenänderung in einer Pump- Probe-Konfiguration . . . . .	71
5.2	Diskussion . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Simulation der Entstehung stufenartiger Strukturen</b>	<b>79</b>
6.1	Simulation der Temperaturverteilung im Medium . . . . .	79
6.2	Simulation einer Laser-induzierten Brechungsindexänderung . . .	83
6.3	Simulation einer Laser-induzierten Schwellintensitätsänderung .	86
6.4	Diskussion . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Resümee</b>	<b>95</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>
	<b>Anhang</b>	<b>119</b>
	<b>Verwendete Software</b>	<b>122</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>123</b>
	<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>124</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>125</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>127</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Einsatzgebiete des Femtosekunden-Lasers

Ultrakurzpuls-Laser werden heutzutage für präzise, dreidimensionale Anwendungen unter der Oberfläche von transparenten optischen Materialien in der Laser-Materialbearbeitung [20, 44, 112] und Laser-Medizin [37, 91] eingesetzt. Dies ist durch den Einsatz von Laser-Quellen mit Pulsdauern im Bereich einiger hundert Femtosekunden (fs) und geringen Pulsenergien bei gleichzeitig hohen Pulsspitzenleistungen möglich. Eine disruptive Wirkung im Material wird durch eine hohe Fokussierung des Laser-Lichts bei gleichzeitig geringen thermischen Wechselwirkungen, aufgrund der niedrigen Pulsdauer erzielt. Bereiche axial über und unter dem Ort des Laser-Fokus bleiben hierbei weitestgehend unbeeinflusst. Dies ermöglicht eine präzise Bearbeitung im Material mit Mikrometer-( $\mu\text{m}$ ) und sub-Mikrometer-Genauigkeit [43, 73, 74].

In der Materialbearbeitung werden fs-Laser zur gezielten Mikrostrukturierung transparenter Materialien verwendet. Somit können Nanogitter für Polarisatoren, Phasenmasken oder Faser-Bragg-Gitter erzeugt werden [44, 98]. Die Bearbeitung im Material zeigt zudem vielversprechende Verwendungsmöglichkeiten zur Erzeugung integrierter optischer Systeme, wie Interferometer oder Beugungsgitter zur spektralen Analyse [150]. Das Ziel ist es hierbei, einen „Circuit on a chip“ mit optischen Schaltern, Spiegeln und Strahlteilern in einem einzelnen Substrat zu produzieren [152, 157]. Des Weiteren können mittels fs-Laser optische Wellenleiter durch eine gewollte Brechungsindexänderung im Material erstellt werden [102, 138].

In der Biomedizintechnik wird der fs-Laser für die Bearbeitung von Intraokularlinsen (IOL) verwendet. Hierbei dient er einerseits zum Schneiden der IOL [52], als auch zur Erzeugung refraktiver [179] und diffraktiver Elemente in der IOL [30]. Somit wird eine zusätzliche oder individualisierte Brechkraft der IOL generiert, um zur refraktiven Korrektur von Fehlsichtigkeiten des Auges beizutragen. Des Weiteren können mit dem fs-Laser Dünnschnitte von biologischen Proben sowie harten oder spröden Materialien für die Histologie erzeugt werden [44, 89].

Der fs-Laser hat sich mittlerweile in der Ophthalmologie etabliert [95, 120]. Moderne ophthalmologische Laser-Behandlungen ermöglichen minimal-invasive Korrekturen von Fehlsichtigkeiten und altersbedingter Sehschwächen. So wird mit dem fs-Laser in der refraktiven Chirurgie der Hornhautlappen bei der „fs-Laser in situ Keratomeleusis“ (fs-LASIK) geschnitten [31, 125]. 2010 wurde das Verfahren weltweit an mehr als 35 Millionen Augen durchgeführt [118]. Eine weitere Behandlung mit dem fs-Laser ist das „small-incision lenticule-extraction“

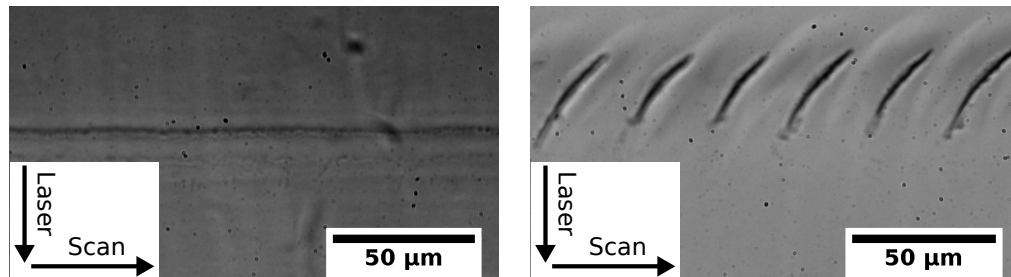
(SMILE)-Verfahren [119], bei dem in der Hornhaut mittels fs-Laser ein Lentikel erzeugt wird, welchen der Arzt vollständig aus dem umliegenden Gewebe entfernt. Eine andere Anwendung ist die „fs-laser-assisted-cataract-surgery“ (FLACS) [51], bei der die native, eingetrübte Augenlinse mit dem fs-Laser zerkleinert wird, um eine Intraokularlinse einzusetzen.

Bei all diesen Anwendungen ist die Präzision der Schnitte von entscheidender Bedeutung [136]. Der Trend der Laser-Systeme geht hierbei, wie auch in der industriellen Materialbearbeitung, zu geringeren Pulsenergien einiger Nano-Joule (nJ) und höheren Repetitionsraten im MHz-Bereich [90, 138], anstatt der herkömmlichen Laser-Systeme mit höheren Pulsenergien einiger Mikro-Joule ( $\mu\text{J}$ ) und geringen Repetitionsraten im kHz-Bereich [15, 74]. Das Ziel ist hierbei, die Schnittpräzision zu erhöhen sowie Bearbeitungs- und Behandlungsdauern zu verkürzen. Jedoch sind nicht alle Mechanismen während der Applikation verstanden, worauf im nachfolgenden Absatz eingegangen wird.

## 1.2 Beschreibung des zu untersuchenden Effekts

In der Laser-Materialbearbeitung und Laser-Gewebe-Dissektion ist ein oft verwendeter Einsatz des Lasers, Linien oder Ebenen im transparenten Material zu schneiden [31, 44, 52]. Hierfür werden mehrere Laser-Pulse nebeneinander in das Material appliziert. Der Schnitt aufgrund eines Laser-Pulses überlappt mit dem Bereich danebenliegender Pulse, was zu der Erzeugung einer Linie führt. Werden mehrere Linien nebeneinander positioniert, wird eine Ebene im Material geschnitten. Jedoch zeigen sich bei bestimmten Bearbeitungsparametern Effekte zwischen dem Laser und dem Material, welche bisher noch nicht genau einer Ursache zugeordnet werden konnten. So ist die Untersuchung der Entstehung stufenartiger Strukturen aufgrund der Applikation von fs-Laser-Pulsen Gegenstand dieser Arbeit (siehe Abbildung 1.1).

Die Abbildung 1.1 zeigt links eine applizierte Linie im transparenten Material in der Seitenansicht. Der Laser wurde von oben in das Material fokussiert. Das Probemedium wurde lateral bewegt, so dass die Laser-Pulse nebeneinander appliziert wurden. In Abbildung 1.1 wurde rechts im Vergleich zu links lediglich der räumliche Abstand der Laser-Pulse zueinander reduziert. Alle anderen Parameter, wie die Pulsenergie, numerische Apertur, Pulswiederholrate und das verwendete Material, blieben konstant. Als Resultat ist im Profil eine stufenartige Struktur zu sehen. Dieser Versatz der Linie erfolgt immer in Richtung der Laser-Strahlquelle, also zum fokussierenden Objektiv hin. In der Abbildung ist dies an den nach oben gerichteten Strukturen zu sehen. Dieser Effekt führt zu Stufenhöhen, welche mehr als das Zehnfache der Rayleighlänge annehmen können (siehe Kapitel 4).



**Abbildung 1.1:** Dargestellt ist die Seitenansicht einer Laser-applizierten Linie im transparenten Material „HEMA“ mit dem räumlichen Pulsabstand 10 nm (links) und 0,1 nm (rechts). Der Laser wurde jeweils mit einer numerischen Apertur von 0,6 und einer Pulsenergie von 210 nJ von oben im Bild in eine konstante Tiefe von 300  $\mu\text{m}$  in das Material fokussiert. Die Linie wurde von links nach rechts geschnitten. Die Oberfläche des Materials ist nicht im Bildausschnitt zu sehen. Im rechten Bild führt die Parameterwahl zur Erzeugung stufenartiger Strukturen im Medium. Eine dieser Strukturen besteht aus der Applikation von ca. 200.000 Laser-Pulsen.

Der Effekt wurde bisher in Hydrogelen, wie HEMA [29, 134, 139] und Polycarbonat (PC) [42, 161] beobachtet und beschrieben. Die Arbeiten von Schumacher und Shaltev zeigen, dass in HEMA stufenartige Strukturen mit Stufenhöhen von 102  $\mu\text{m}$  durch die Applikation von fs-Laser-Pulsen mit einer Pulsenergie von 1,4  $\mu\text{J}$ , einem Pulsabstand von 2  $\mu\text{m}$ , einer numerischen Apertur von 0,18 bei 100 kHz Repetitionsrate entstehen können [134, 139]. Die Stufenhöhe in HEMA nimmt mit sinkendem Pulsabstand zu. Eine Abhängigkeit von der Pulsenergie und dem zeitlichen Pulsabstand wurde nicht festgestellt. Eine Analyse bezüglich der Ursache des Effekts wurde von Shaltev und Schumacher nicht durchgeführt.

Vartapetov et al. haben gezeigt, dass Stufenhöhen von 104  $\mu\text{m}$  in Polycarbonat mit 150 nJ Pulsenergie, 2 kHz Repetitionsrate, 20 nm Pulsabstand und einer numerischen Apertur von 0,39 erzeugt werden können [161]. Die Höhe der Strukturen verhält sich wie in HEMA invers proportional zum räumlichen Pulsabstand [161]. Als Erklärungsansatz der Entstehung dieser Strukturen in PC wird eine Laser-induzierte Änderung des Brechungsindex angenommen, welche zu einer zusätzlichen Fokussierung nachfolgender Laser-Strahlen führt [42, 161]. Außerdem soll eine Änderung der Dichte und der Struktur des Materials die Schwelle zum optischen Durchbruch reduzieren [42, 161]. Die Autoren haben jedoch keine weiterführende Analyse der Materialveränderung durchgeführt, welche diese Thesen begründen würden.

Bei der fs-LASIK wurden in Kornea bisher keine stufenartigen Strukturen beschrieben, jedoch wurden hier Unregelmäßigkeiten im Schnittbett beobachtet [120], welche womöglich mit den Effekten, die in der nachfolgenden Arbeit beschrieben werden, zusammenhängen.

In Quarzglas [11, 60, 94, 121, 165] wurde die Erzeugung von periodischen Strukturen beobachtet, welche ebenfalls mit dem hier zu untersuchenden Effekt Ähnlichkeiten aufweisen. Eine Zunahme der Breite dieser periodischen Strukturen wurde mit einer Zunahme der Pulsenergie und Repetitionsrate in Quarzglas beobachtet [121]. Außerdem wurde das Auftreten periodischer Strukturen durch einen größeren Pulsabstand begünstigt [11]. Die Periode der Strukturen ist mit ca. 40  $\mu\text{m}$  bei einer Pulsenergie von 300 nJ, einer Repetitionsrate von 9,4 MHz und einer numerischen Apertur von 0,3 [11] vergleichbar zu den Stufenbreiten, die in der hier vorgestellten Arbeit untersucht werden. Es konnte zusätzlich ein Einfluss der Polarisierung des Lasers auf die Ausrichtung periodischer Strukturen festgestellt werden [60]. Als mögliche Ursache des Effekts in Quarzglas wird ein Anstieg der Dichte aufgrund der Akkumulation mehrerer Laser-Pulse vermutet [94, 124]. Eine weitere Erklärung der periodischen Strukturen beruht auf der Annahme, dass aufgrund des Schmelzens und ungleichmäßigen Erstarrens des Glases der Brechungsindex verändert wird, was zu zusätzlichen Aberrationen und einer Reduktion der Laser-Intensität unter der Durchbruchschwelle führt [38, 121]. Dadurch findet ein periodisches Trennen des Materials statt [38, 121]. Die Erzeugung von axialen Stufen wird in Quarzglas jedoch nicht thematisiert, obwohl es Indizien für deren Auftreten gibt.

Zusammenfassend wurden bisher zwar mehrere Hypothesen über die Ursache der Entstehung dieser Strukturen aufgestellt, jedoch keine ausreichenden Indizien für die Verifizierung der Theorien aufgeführt. Um trotzdem präzise Strukturierungen mit fs-Laser-Systemen durchführen zu können, besteht ein großes Interesse darin, die physikalische Ursache dieses Effekts zu untersuchen und Laser-Parameter zu bestimmen, welche die Strukturbildung unterdrücken.

### 1.3 Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit

In der hier vorgestellten Arbeit wird das Auftreten der stufenartigen Strukturen für das Hydrogel Dihydroxyethylmethacrylat (HEMA), welches ein Kontaktlinzenmaterial ist und als Modellsubstanz für Augengewebe fungiert [2, 79, 180], dargestellt und die Auswirkung für das Auftreten des Effekts in Gewebe Kornea und Augenlinse beschrieben. Als Ergänzung zu den Arbeiten von Shaltev und Schumacher ist der Schwerpunkt der nachfolgenden Arbeit den Effekt auch für die neue Generation von ophthalmologischen Laser-Systemen mit hohen Repetitionsraten und hoher NA zu beschreiben sowie die Ursache des Effekts zu eruieren.

Zunächst wird eine allgemeine theoretische Beschreibung der Wechselwirkung von Laser-Licht mit Materie durchgeführt (siehe Abschnitt 2.1). Dies stellt die Grundlage dar, um physikalische Ursachen zur Entstehung der stufenartigen

Strukturen zu benennen. In Abschnitt 2.2 werden darauf aufbauend verschiedene Thesen formuliert, welche die Strukturen aus Abbildung 1.1 erklären. Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente und Simulationen dienen dazu, die einzelnen Thesen zu überprüfen.

Die bearbeiteten Materialien und experimentellen Aufbauten zur Laser-Applikation werden in Kapitel 3 vorgestellt. Dies beinhaltet ein eigens entwickeltes digital-holographisches Mikroskop zur Aufnahme quantitativer Phasenwerte. Außerdem wird eine Anordnung beschrieben, mit der eine Laser-induzierte Photo-disruption im Material mittels quantitativer Phasenmessung räumlich und zeitlich analysiert werden konnte. Weiterhin wurde eine Pump-Probe-Konfiguration umgesetzt, mit der die zeitliche Phasenänderung mit einer Auflösung von 350 fs gemessen werden konnte.

In Kapitel 4 werden Experimente zum qualitativen und quantitativen Auftreten des Effekts vorgestellt. Es werden die Laser- und Bearbeitungsparameter, wie der Wassergehalt der Hydrogele, die Pulsenergie sowie der räumliche und zeitliche Abstand der Pulse variiert, um einen Einfluss auf die Struktur der Stufenherzeugung darzustellen.

Kapitel 5 beinhaltet experimentelle Untersuchungen der Laser-Material-Wechselwirkung mittels quantitativer Phasenmessung in Wasser, Hydrogelen und Augenlinsen. Die Erkenntnisse aus der Amplitude der Phasenwerte und dem zeitlichen Verhalten liefern Aufschlüsse darüber, welche Wechselwirkung im Material einen hauptsächlichen Einfluss auf eine Materialänderung besitzt und somit als physikalische Ursache für den beschriebenen Effekt in Frage kommt. Durch die Phasenmessung mit sub-Pikosekunden-Genauigkeit konnte die zeitliche Entwicklung der Materialveränderung unmittelbar nach der Applikation eines Laser-Pulses im Material bis zu einigen Sekunden danach dargestellt werden. Dadurch wird die Auswirkung der Laser-Material-Wechselwirkung für bearbeitende Systeme mit kHz oder MHz Repetitionsraten erläutert.

Kapitel 6 führt Simulationen zu der Thematik auf. Hier wird die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung aufgrund der deponierten Laser-Pulsenergie simuliert. Des Weiteren wird mittels optischem Strahlpropagationsprogramm ZEMAX der Einfluss einer Brechungsindexänderung auf den Ort des Laser-Fokus nachfolgender Pulse analysiert. Zudem wird der Einfluss einer Änderung der Schwellintensität auf den Ort des optischen Durchbruchs als Ursache der Entstehung stufenartiger Strukturen simuliert.

Abschließend werden in Kapitel 7 die Thesen gegenübergestellt und die Ursache der stufenartigen Strukturen diskutiert. Des Weiteren wird eine Empfehlung formuliert, wie stufenartige Strukturen vermieden werden können, so dass bei der Laser-Materialbearbeitung und in Augenbehandlungen ein homogenes Schnittbett erzeugt werden kann. Außerdem wird diskutiert, wie die Erkenntnisse die-

ser Arbeit für die beschriebenen Effekte anderer Arbeitsgruppen für Gläser und Kunststoffe genutzt werden können [11, 42, 60, 94, 121, 161, 165].



## 2 Theoretische Beschreibung der Wechselwirkungseffekte

In diesem Kapitel wird eine detaillierte Beschreibung der physikalischen Effekte bei der Laser-Material- und Laser-Gewebe-Wechselwirkung aufgeführt. Des Weiteren werden in Bezug zu den beschriebenen Wechselwirkungsmechanismen Thesen formuliert, welche mögliche Ursachen für die Erzeugung der stufenartigen Strukturen benennen.

### 2.1 Wechselwirkung ultrakurzer Laser-Pulse in transparenten Medien

Im folgenden Abschnitt werden Effekte beschrieben, wenn eine elektromagnetische Welle ein optisch transparentes Medium durchdringt. Die Auswirkung des nichtlinearen Brechungsindex, wie Selbstfokussierung wird vorgestellt und exemplarisch für zwei Laser-Systeme beschrieben. Weitere Effekte unter der Durchbruchschwelle wie das Low-Density Plasma und die Bildung von Farbzentren werden erläutert. Zudem wird die Photodisruption, eine Effekt, um mit Licht Material zu trennen, vorgestellt. Ebenfalls wird auf thermische Wechselwirkungen aufgrund des Deponierens der Lichtenergie im Medium eingegangen.

#### 2.1.1 Einfluss des Nichtlinearen Brechungsindex

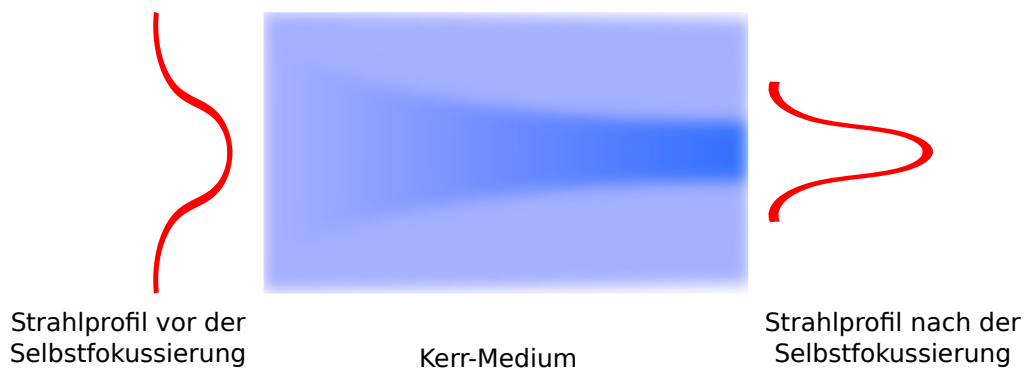
**Kerr-Effekt** Der Kerr-Effekt besagt, dass der Realteil des Brechungsindex abhängig von der Intensität des elektrischen Lichtfeldes ist [17]. Es gilt demnach die Bedingung

$$n'(I) = n'_0 + n'_2 I, \quad (1)$$

mit der Materialkonstante des Brechungsindex in schwachen Feldern  $n'_0$  sowie der zweiten Ordnung des Brechungsindex  $n'_2$  [17]. Da die Intensität proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes ist, wird der Faktor  $n'_2$  auch als nichtlinearer Brechungsindex beschrieben. Werte für  $n'_2$  sind im Bereich von  $10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$  für Flüssigkeiten und Festkörper [4]. Somit tritt eine makroskopisch messbare Änderung des Brechungsindex aufgrund der Intensität nur bei hohen Feldstärken auf. Die Brechungsindexänderung aufgrund des Lichtfeldes ist instantan. Daher ändert sich der Brechungsindex nur für die Dauer des Laser-Pulses. Die Auswirkungen des Kerr-Effekts sind die Selbstfokussierung sowie die Kerr-Linse, welche bei Femtosekunden-Lasern zum Modenkoppeln eingesetzt wird [35].

### Selbstfokussierung

Das Intensitätsprofil der meisten Laserpulse besitzt eine gaußförmige Verteilung, bei der die Intensität im Zentrum höher ist als im Randbereich. Der intensitätsabhängige Brechungsindex  $n(I)$  erfährt in diesem Fall im Zentrum einen größeren Anstieg, als im Randbereich (siehe Gleichung (1)). Aufgrund des Brechungsindexgradienten tritt eine weitere Fokussierung des applizierten Laser-Strahls mit zunehmender Intensitätserhöhung im Zentrum auf, was die Selbstfokussierung zusätzlich verstärkt (siehe Abb. 2.1). Jedoch findet die Selbstfo-



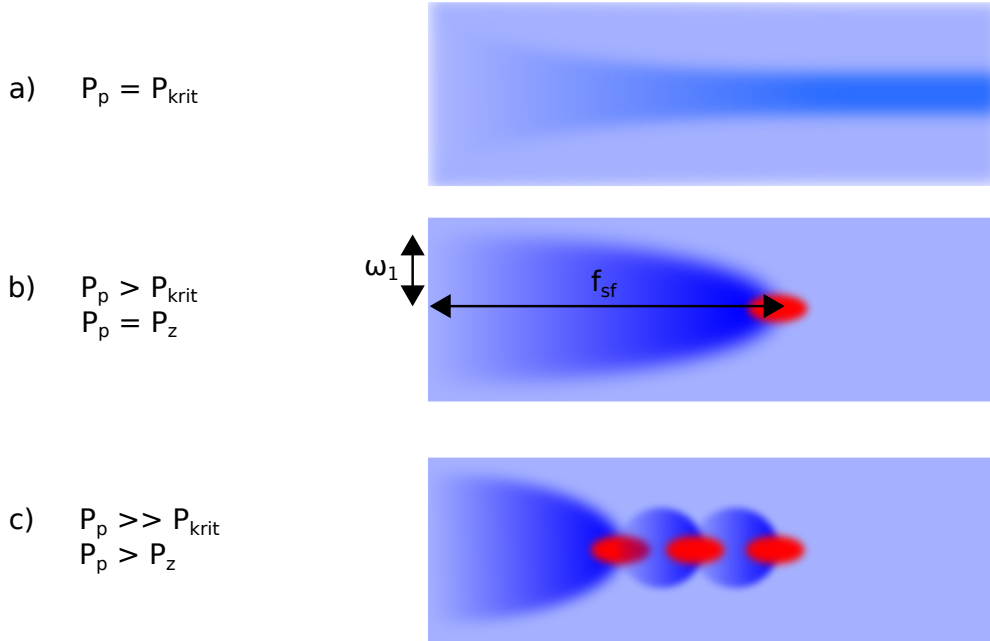
**Abbildung 2.1:** Die Abbildung zeigt die Auswirkung des Kerr-Effekts. Die Intensitätsverteilung eines gauß'schen Laser-Pulses ist vor und nach der Selbstfokussierung rot veranschaulicht. Der lokale Brechungsindex  $n'(I)$  des Mediums ist als Blauschattierung dargestellt, wobei dunklere Bereiche einen höheren Brechungsindex repräsentieren. Eigene Abbildung nach Anregung von [17].

kussierung nicht unbegrenzt statt. Die gewöhnliche Divergenz des Laser-Strahls wirkt der Selbstfokussierung entgegen. Außerdem führt eine Erhöhung der Intensität zu einer vermehrten Ionisierung und somit zur Erzeugung freier Elektronen, welche den Brechungsindex des Materials reduzieren und der Selbstfokussierung entgegenwirken [4]. Es wurde die kritische Leistung  $P_{krit}$  als Parameter eingeführt, welcher den Wert der Pulsspitzenleistung des Lasers  $P_p$  definiert, bei dem die Selbstfokussierung und die Divergenz des Laser-Pulses im Gleichgewicht sind [62]. Wird diese Leistung erreicht, kann dies zu der Ausbildung eines Filaments<sup>1</sup> führen, einem Bereich, in dem die Divergenz des Laser-Strahls unterdrückt wird (siehe Abb. 2.2 a). Das Ausbilden dieser Filamente wird behindert, wenn die Schwelle zum optischen Durchbruch, jedoch nicht die kritische Leistung erreicht wird. Die kritische Leistung lässt sich durch die Gleichung [23, 39]

<sup>1</sup>In dieser Arbeit wird Filament als räumlich stabile Ausprägung des Laser-Strahls definiert, wenn die kritische Leistung überschritten ist [23]. Andere Autoren definieren Filamente als das Aufbrechen eines Laser-Pulses in mehrere räumlich getrennte Pulse [17].

$$P_{krit} = M_{kr} \frac{\lambda^2}{4 \pi n'_0 n'_2} \quad (2)$$

berechnen, welche aus der Definition der kritischen Leistung von Kelley [62] und Marburger et al. [92] hergeleitet wurde. Für Gaußstrahlen beträgt der Vorfaktor  $M_{kr} = 1,86$  [39, 92]. Die Werte des nichtlinearen Brechungsindex im nahinfraroten Wellenlängenbereich liegen für die meisten Festkörper sowie Wasser und Gläser im Bereich von 2 bis  $5 \cdot 10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$  [17, 106, 144]. Für Kornea vom Schwein wurde bei 1030 nm ein höherer nichtlinearer Brechungsindex von  $2 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$  gemessen, welcher dem nichtlinearen Verhalten der Kollagenfibrillen zugeschrieben wird [97]. Mit Gleichung (2) lässt sich die kritische Leistung in Wasser mit  $n'_0 = 1,326$  und  $n'_2 = 2,8 \cdot 10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$  [106, 144] bei der Wellenlänge 1030 nm zu 4,2 MW berechnen. Für Kornea liegt sie aufgrund der Brechungsindizes  $n'_0 = 1,3668$  und  $n'_2 = 2 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$  [97, 104] bei lediglich 574 kW. Selbst-



**Abbildung 2.2:** Dargestellt sind die Ausprägungen des Kerr-Effekts in einem Medium, wie Selbstfokussierung mit Filamentausbildung a), Selbstfokussierung mit Überschreiten des optischen Durchbruchs b) und Erzeugung multipler Foki aufgrund der Selbstfokussierung c). Der hellblaue Bereich symbolisiert das Medium. Die dunkelblaue Schattierung symbolisiert die Brechungsindexänderung. Die roten Bereiche stehen für den optischen Durchbruch,  $f_{sf}$  ist die Länge der Selbstfokussierung und  $\omega_1$  der Strahlradius. Eigene Abbildung nach Anregung von [17].

fokussierung findet ebenfalls unter dieser Leistung statt, jedoch dominiert dann die Beugung des Strahls und es kommt nicht zur Ausbildung eines Filaments. Des Weiteren wird die Zerfallsleistung  $P_Z$  als das 3,72-fache [92] der kritischen Leistung definiert. Bei Erreichen der Zerfallsleistung dominiert die Selbstfokussierung im Vergleich zur Beugung (siehe Abb. 2.2 b). Dies führt unweigerlich zu einer Erhöhung der Intensität des Laser-Pulses oberhalb der Durchbruchschwelle des Materials. Ein hochenergetisches Plasma wird gebildet, in dem viel Laser-Energie absorbiert wird. Es kann vorkommen, dass mehrere solcher Multifoki mit womöglich folgender Photodisruption auftreten. Dies ist der Fall, wenn die Intensität aufgrund von Selbstfokussierung über der Durchbruchschwelle liegt und es zur ersten Plasmabildung kommt (Abb. 2.2 b). Das Plasma führt zur Defokussierung des folgenden Pulszugs. Wenn noch nicht die gesamte Pulsenergie im Plasma deponiert ist, propagiert der Laser-Puls weiter entlang der Strahlachse. Sollte die übrig verbliebene Leistung über der kritischen Leistung liegen, findet erneut Selbstfokussierung statt, was zur erneuten Plasmaerzeugung führt (siehe Abb. 2.2 c). Solch ein Ausbilden von „Plasmaperlenketten“ wurde bereits vielfältig beschrieben [57, 113, 142].

In Abbildung 2.2 ist die Fokussierung aufgrund des Kerr-Effekts eines kollimierten Laser-Strahls dargestellt. Die Länge aufgrund der Selbstfokussierung lässt sich durch [17]

$$f_{sf} = \frac{2 n'_0 \omega_1^2}{\lambda \sqrt{\frac{P_p}{P_{krit}} - 1}}, \quad (\text{für } P_p > P_{krit}) \quad (3)$$

mit dem Strahlradius  $\omega_1$  vor der Selbstfokussierung und der Pulsspitzenleistung  $P_p$  bestimmen.

### **Einfluss der Selbstfokussierung für zwei exemplarische Laser-Systeme**

Im Folgenden sollen die Erkenntnisse der Selbstfokussierung aus dem vorherigen Abschnitt genutzt werden und der zusätzliche Fokusversatz für zwei exemplarische Laser-Systeme in Kornea berechnet werden. Dies wird dazu verwendet den Einfluss der Selbstfokussierung für ophthalmologische Laser abzuschätzen und als mögliche Ursache der Bildung stufenartiger Strukturen einzuordnen. Ophthalmologische Systeme mit einem fs-Laser nutzen entweder eine niedrige Repetitionsrate im kHz-Bereich, niedrige numerische Apertur (NA), dafür aber eine hohe Pulsenergie im Bereich von  $\mu\text{J}$  (z.B. IntraLase von Abbott Medical Optics Inc.) [90]. Der Trend moderner Lasersysteme geht jedoch zu hohen Repetitionsraten einiger MHz, hohen numerischen Aperturen und dafür geringeren Pulsenergien im nJ-Bereich (LDV, Ziemer Ophthalmic Systems AG, Schweiz) [37, 90, 91, 110].

Die genauen Parameter geben die Hersteller nicht bekannt, sondern lediglich ungefähre Angaben [90, 91]. Im nachfolgenden Vergleich wird daher exemplarisch

eine NA von 0,2 für die erste Gruppe der Laser-Systeme verwendet und eine NA von 0,6 für die zweite Gruppe. Die Experimente dieser Arbeit wurden mit einer NA von 0,6 durchgeführt, um den Einfluss moderner ophthalmologischer Systeme auf die Schnittqualität zu untersuchen.

Die Pulsenergien der zwei Systeme werden entsprechend gewählt, um die Durchbruchschwelle in Wasser von ca.  $2 \frac{J}{cm^2}$  zu erreichen [54]. Ein typischer  $M^2$ -Wert von 1,2 für das Strahlparameterprodukt, eine Pulsdauer von 350 fs und die Emissionswellenlänge von 1030 nm aus einem Ytterbium-dotierten YAG-Kristall wird angenommen. Die Systeme sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 2.1:** Vergleich von zwei Laser-Systemen bei denen Selbstfokussierung auftritt.

	System 1	System 2
numerische Apertur $NA$	0,2	0,6
Wellenlänge $\lambda$	1030 nm	1030 nm
Radius im Fokus $\omega_0$	2,7 $\mu m$	0,8 $\mu m$
Pulsenergie $E_S$ zum Erreichen der Schwellfluenz von $2 \frac{J}{cm^2}$	0,44 $\mu J$	40 nJ
Pulsspitzenleistung $P_p$	1,3 MW	115 kW
Rayleighlänge $z_r$	29,5 $\mu m$	2,7 $\mu m$

Der Strahlradius im Zentrum des Fokus kann durch Umstellen des Strahlparameterprodukts [35] zu

$$\omega_0 = \frac{M^2 \lambda}{\pi \tan(\sin^{-1}(\frac{NA}{n'_0}))} \quad (4)$$

berechnet werden. Die Rayleighlänge wird als Abstand vom geometrischen Fokus definiert, bei dem sich die Strahlquerschnittsfläche verdoppelt hat. Sie kann durch

$$z_r = \frac{n'_0 \omega_0^2 \pi}{\lambda} \quad (5)$$

berechnet werden. Die Parameter  $\omega_0$  und  $z_r$  sind in Abbildung 2.3 a) ebenfalls bildlich dargestellt. Die Pulsspitzenleistung  $P_p$  ergibt sich als Quotient aus Pulsenergie  $E_S$  und Pulsdauer, wobei die Energie die zum Erreichen der Schwelle nötige Energie ist. Die Pulsspitzenleistung von System 2 aus Tabelle 2.1 liegt 5-fach unter der zur Selbstfokussierung nötigen kritischen Leistung aus Gleichung (2). Die Leistung von System 1 liegt 2-fach über  $P_{krit}$ . Demnach findet lediglich für System 1 eine merkliche Selbstfokussierung statt. Für System 2 ist der Effekt annähernd vernachlässigbar. Beide Systeme erreichen jedoch eine Fluenz

von  $2 \frac{J}{cm^2}$  bzw. eine Intensität von  $5,7 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ , welche über der Schwelle zum Auftreten einer Photodisruption in Wasser liegt.

Mit Gleichung (1) und dem nichtlinearen Brechungsindex von Kornea mit  $n'_2 = 2 \cdot 10^{-15} \frac{cm^2}{W}$  [97] lässt sich die Brechungsindexänderung aufgrund der Laser-Intensität im Fokus zu 0,011 ausrechnen. Um den Einfluss der Selbstfokussierung für die zwei exemplarischen Systeme abzuschätzen, ist die Länge entlang der Strahlachse, bei der eine intensitätsabhängige Brechungsindexänderung auftritt, entscheidend. Im Abstand der Rayleighlänge vom Zentrum hat sich die Intensität halbiert und dem entsprechend auch die Brechungsindexänderung. Aufgrund der hohen NA und damit kleinen Rayleighlänge von  $2,7 \mu m$  von System 2 findet die intensitätsabhängige Brechungsindexänderung nur in einem Bereich unmittelbar vor dem Fokus statt und hat demnach einen geringen Einfluss auf die Selbstfokussierung. System 1 weist eine 11-fach längere Rayleighlänge auf. Daher findet eine intensitätsabhängige Brechungsindexänderung über eine längere Strecke statt, was zum größeren Einfluss der Selbstfokussierung und somit zur Filamentierung führt. Somit ist die kritische Leistung  $P_{krit}$  ein gutes Kriterium für das Auftreten von Selbstfokussierung.

Für System 1 lässt sich ebenfalls die aus Gleichung (3) resultierende Fokusslänge der Selbstfokussierung berechnen. Hierbei werden die Annahmen getroffen, dass das nichtlineare Medium direkt hinter dem fokussierenden Objektiv ist und dass die Brennweite  $f$  für das ophthalmologische System 8 mm beträgt. Dies ist ein repräsentativer Wert, da der hintere Bereich der Linsenkapsel bis zu 8 mm von der Kornea entfernt liegt und bestimmte Laser-Behandlungen mindestens so tief im Auge appliziert werden müssen [14]. Gleichung (3) lässt sich durch einige trigonometrische Umwandlungen zu  $f_{sf} = 2 n'_0 \left( f \tan \left( \sin^{-1} \left( \frac{NA}{n'_0} \right) \right) \right)^2 / \lambda \sqrt{\frac{P_p}{P_{krit}} - 1}$ , mit der Brennweite  $f$  ergänzen. Hieraus ergibt sich die Selbstfokussierungslänge von 3,5 m. Die resultierende Fokusslänge  $L_{fsf}$  des Gesamtsystems lässt sich durch  $\frac{1}{L_{fsf}} = \frac{1}{f} + \frac{1}{f_{sf}}$  zu 7,981 mm errechnen. Demnach hat sich der Ort des kleinsten Fokus aufgrund der Selbstfokussierung dieses Systems um  $18 \mu m$  in Richtung des Objektivs verschoben.

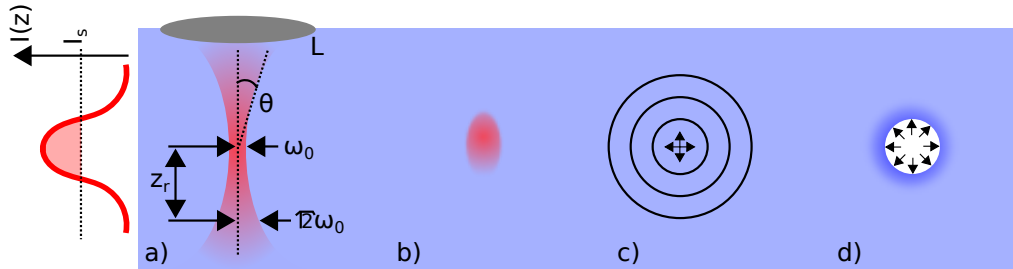
Dieser Versatz findet jedoch instantan während der Laser-Applikation statt und kann bei kommerziellen ophthalmologischen Systemen durch Anpassen der eingestellten Fokusslänge kompensiert werden. Auch ist zu erwähnen, dass der Versatz aufgrund der Selbstfokussierung in Bezug zur Rayleighlänge des Systems 1 um das 2-fache geringer ist.

Da Selbstfokussierung für jeden applizierten Laser-Puls auftritt, werden damit nicht die stufenartigen Strukturen, wie in Abbildung 1.1 erklärt, welche aufgrund der Wechselwirkung mehrerer Pulse mit dem Material entstehen. Außerdem treten diese stufenartigen Strukturen ebenfalls bei Parametern, entspre-

chend System 2 auf, welches jedoch eine deutlich geringere Beeinflussung der Fokussierung aufgrund der Selbstfokussierung erfährt. Wichtig ist noch zu erwähnen, dass bei den ophthalmologischen Systemen die Zerfallsleistung  $P_Z$  nicht erreicht wird und somit keine Ausprägung multipler Foki stattfindet.

### 2.1.2 Photodisruption in Wasser

Photodisruption beschreibt das Laser-induzierte Zerreißen von Gewebe oder Material. Sie beruht nicht ausschließlich auf der linearen Absorption. Wenn die Laser-Intensität eine materialabhängige Schwellintensität  $I_s$  von ca.  $10^{12} \frac{W}{cm^2}$  [50, 168] in Wasser überschreitet, folgt eine Sequenz von Ereignissen, welche das Material auftrennen. In Abbildung 2.3 b) bis d) sind die Effekte schematisch dargestellt. Aufgrund der Fokussierung des Laser-Strahls wird in der Nähe der Strahltaile die Schwellintensität überschritten. Dies führt zur Bildung eines Plasmas (b), gefolgt von der Ausbreitung einer Stoßwelle (c) sowie in flüssigen Medien wie Wasser die Ausbildung einer sich ausdehnenden und kollabierenden Kavitationsblase (d). Die Ereignisse werden nachfolgend im Einzelnen beschrieben. Die einzelnen Effekte treten zu unterschiedlichen Zeiten auf. Die Rekombination des Plasmas mit umgebendem Material findet innerhalb einiger Pikosekunden (ps) statt, wohingegen die Ausbreitung der Stoßwelle mehrere Nanosekunden (ns) benötigt [170]. Das Aufschwingen und Kollabieren der Kavitationsblase dauert für Femtosekunden-Pulse einige Mikrosekunden ( $\mu s$ ) [109, 155].



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des optischen Durchbruchs mit a) Laser-Fokussierung, b) Plasmabildung, c) Stoßwellenausbreitung und d) Kavitationsblasenbildung. Für die Laser-Fokussierung ist die fokussierende Linse L, die Laser-Strahltaile  $\omega_0$ , der Fokussierwinkel  $\theta$ , die Rayleighlänge  $z_r$  sowie die Intensität des Lasers  $I(z)$  und die Schwellintensität  $I_s$  dargestellt.

#### Plasmabildung

Bei einer ausreichend hohen Intensität des Lichts wird die Bindungsenergie der Elektronen an den Atomkern überschritten und es findet eine Ionisierung statt [61]. Zum Erreichen des optischen Durchbruchs in Wasser mit Pulsdauern einiger

hundert Femtosekunden wird eine kritische Elektronendichte in der Größenordnung von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [76, 168] durch eine Laser-Intensität in der Größenordnung von  $10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  [50, 58, 168] erreicht. Im vereinfachten Fall wird Wasser als amorpher Halbleiter mit Ausprägung von Valenz- und Leitungsband betrachtet [175]. Die Ionisierungsenergie, um ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband anzuregen, beträgt 6,5 eV [175]. Jedoch ist dies lediglich die minimale Energie zur Ionisierung. Neuere Veröffentlichungen von Vogel et al. und Linz et al. gehen von einer effektiven Ionisierungsenergie  $E_{ion}$  von 7,2 eV [170] oder sogar 9,5 eV [85, 86] aus.

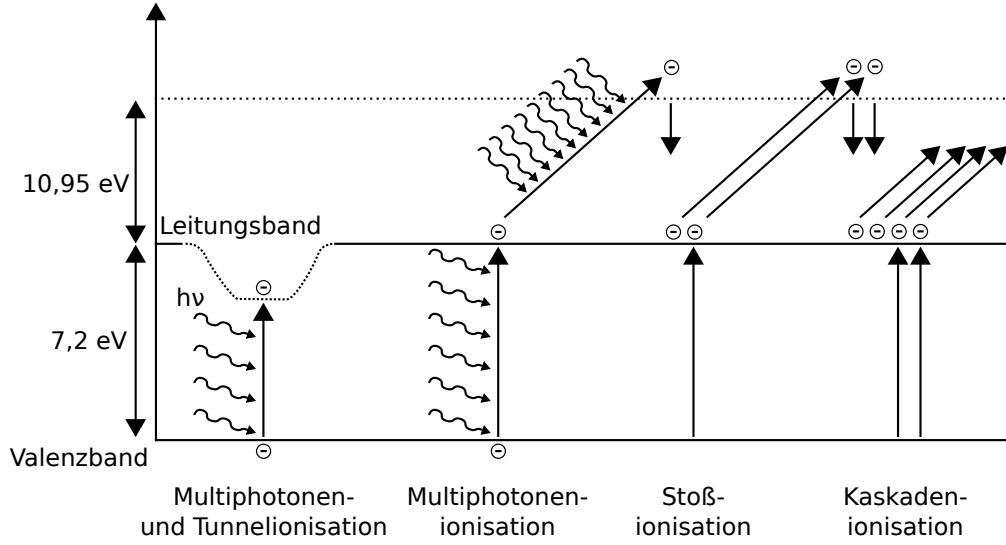
Im Teilchenmodell besitzt die anregende Lichtwelle von nahinfrarotem Licht der Wellenlänge 1030 nm, welches die Wellenlänge in den durchgeführten Experimenten ist, eine Photonenenergie von lediglich 1,2 eV. Ein einzelnes Photon ist demnach nicht in der Lage, Wasser zu ionisieren. Für eine hohe Intensität, welche durch eine kleine Pulsdauer und starke Fokussierung erreicht wird, liegt jedoch eine räumlich und zeitlich hohe Anzahl an Photonen vor. Dies begünstigt die Anregung durch Multiphotonenionisation, bei der die Energie von mehreren nahinfraroten Photonen die Bandlücke zur Wassieranregung überschreiten. Für Wasser sind für die oben genannten Parameter 6 Photonen zur Multiphotonenionisation nötig (siehe Abbildung 2.4). Die Wahrscheinlichkeit einer Multiphotonenanregung sowie die Ionisierungsrate sind proportional zur  $k$ -ten Ordnung der Intensität mit  $\eta_{mp} \propto I^k$  [65, 167, 170]. Eine andere Möglichkeit der Ionisierung ist die Tunnelionisation. Aufgrund des Stark-Effekts [17] verschiebt hierbei das elektrische Lichtfeld bei ausreichend hoher Intensität das atomare Coulombpotenzial. Somit wird die Bandlücke reduziert, wodurch eine Ionisierung durch „Tunneln“ des Elektrons ins Leitungsband stattfinden kann. Ebenso können Mischformen zwischen Multiphotonenionisation und Tunnelionisation auftreten (siehe Abbildung 2.4). Der Keldysh-Parameter  $\gamma$  beschreibt hierbei den Einfluss von Multiphotonen- oder Tunnelionisation bezüglich der Erzeugung freier Ladungsträger [61]. Hierbei gilt:

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} = \frac{\omega \sqrt{2 m' E_{ion}}}{q_e \vec{E}} = \frac{\omega}{q_e} \sqrt{\frac{c_r n'_0 \varepsilon_0 m' E_{ion}}{I}}, \quad (6)$$

wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz des Lichts,  $\omega_t$  die Tunnelfrequenz,  $q_e$  die Elementarladung des Elektrons,  $E_{ion}$  die Energie zur Ionisierung,  $I$  die Laser-Intensität und  $m'$  die angeregte reduzierte Masse aus der Elektronenmasse  $m_e$  und Masse des Lochs  $m_l$ , mit  $1/m' = 1/m_e + 1/m_h$  sind [61, 65, 170]. Die Tunnelfrequenz für Halbleiter ist in der Größenordnung von  $10^{13} \text{ Hz}$  [61].

Für geringe anregende Frequenzen und hohe elektrische Feldstärken wird  $\gamma \ll 1$  und es dominiert der Ionisationsprozess aufgrund der Tunnelionisation, da die Verschiebung des Coulombpotenzials begünstigt wird [170]. Für die





**Abbildung 2.4:** Ionisationsprozesse in Wasser. Eigene Abbildung nach [169].

verwendeten Laserfrequenzen im PHz-Bereich und moderaten Intensitäten, ist  $\gamma \gg 1$  und es findet überwiegend Multiphotonenionisation mit der Bildung von Saat-Elektronen statt [170]. Wenn  $\gamma$  nahe 1 ist, finden auch Mischprozesse statt. Hierbei überwindet das durch Multiphotonenionisation angeregte Elektron die Bandlücke lediglich, da das Coulombpotenzial verschoben ist (siehe Abbildung 2.4). Für sehr kurze Pulsdauern einiger hundert Femtosekunden und Frequenzen einiger PHz findet eine Ionisierung hauptsächlich durch Multiphotonenionisation statt [65].

Des Weiteren kann ein bereits angeregtes Elektron aus dem Leitungsband durch Stoßionisation ein weiteres Elektron aus dem Valenzband ionisieren, wenn seine kinetische Energie groß genug ist. Hierfür muss das Elektron im Leitungsband laut Vogel et al. ca. 10,95 eV [170] in Form von inverser Bremsstrahlung aufgenommen haben [50] (siehe Abbildung 2.4). Bei ausreichender Anregung der Elektronen aufgrund der Photonen des Laser-Pulses setzt sich dieser Effekt der Stoßionisation lawinenartig fort und wird daher auch als Kaskadenionisation bezeichnet. Die Kaskadenionisationsrate ist direkt proportional zur Intensität des Laser-Pulses mit  $\eta_{kask} \propto I$  [65, 141, 170].

Die zeitliche Entwicklung der Elektronendichte  $\varrho_L(t)$  wird als Ratengleichung durch [170]

$$\frac{d\varrho_L(t)}{dt} = \eta_{ph} + \eta_{kask} \varrho_L(t) - \eta_{dif} \varrho_L(t) - \eta_{rek} \varrho_L^2(t) \quad (7)$$

beschrieben, wobei dies eine Abwandlung der Formel von [108], bzw. [65] und [141] ist. Hierbei beschreibt  $\eta_{ph}$  die Photoionisationsrate durch Multiphotonen-

und Tunnelionisation,  $\eta_{kask}$  beschreibt die Kaskadenionisationsrate, welche abhängig von der Elektronendichte ist. Die zwei weiteren Terme beschreiben die Verluste. Hierbei ist  $\eta_{dif}$  die Diffusionsrate, welche beschreibt wie Elektronen aus dem Fokusvolumen heraus diffundieren und  $\eta_{rek}$  ist die Rekombinationsrate, bei der ein Elektron mit einem Loch rekombiniert und nicht zur Anzahl freier Elektronen beiträgt [170]. Die Verluste durch Diffusion und Rekombination finden nach einigen Pikosekunden statt und tragen daher nicht zur Berechnung der maximalen freien Elektronendichte nach der Applikation eines Femtosekundenpulses bei [170].

Ein Einfluss der temperaturbedingten Anregung von Elektronen in das Leitungsband mit der Boltzmann-Verteilung wird als zu vernachlässigen angenommen [170]. Für eine Temperaturänderung um 60 K konnte in Wasser und wässrigen Medien mit ps- und ns-Laser-Pulsen keine Abhängigkeit der Durchbruchschwelle von der Temperatur gemessen werden [49]. Für fs-Laser-Pulse konnte dies bisher lediglich in Gläsern nachgewiesen werden, wobei eine Erhöhung der Durchbruchschwelle mit der Temperatur von 10 % für 400 K gemessen wurde [99]. Es wurde zudem die Abhängigkeit der Schwelle von destilliertem Wasser, Leitungswasser, Salzwasser und Glaskörperflüssigkeit miteinander verglichen, wobei sich zeigte, dass bei konstanter Pulsdauer die Schwelle von destilliertem Wasser um das 3- bis 7-fache größer ist, als bei den anderen Flüssigkeiten [66].

Die Plasmafrequenz beschreibt die Oszillation der freien Ladungsträger, welche aufgrund der Ionisation im Medium entstehen [53]. Sie ist durch  $\omega_p = \sqrt{N q_e^2 / \epsilon_r \epsilon_0 m_e}$  definiert, wobei  $N$  die Ladungsträgeranzahl ist [53].

In einem transparenten Dielektrikum ohne Ionisation ist aufgrund der vielen gebundenen Ladungsträger die Plasmafrequenz deutlich unterhalb der Frequenz des transmittierten Lichts  $\omega \gg \omega_p$  [53]. Daher tritt bei diesen Medien nur eine geringe Absorption auf. Liegen vermehrt freie Ladungsträger vor, so nimmt die Plasmafrequenz den Wert der Frequenz des eingestrahnten Lichts an  $\omega = \omega_p$  [53]. Dies führt dazu, dass der imaginäre Anteil des komplexen Brechungsindex im Verhältnis zum Realteil deutlich größer wird. Die Lichtenergie wird absorbiert und zur Anregung von Plasmonen, also kollektiven Schwingungen der Ladungsträger, genutzt [53]. Aufgrund der Absorption erhöht sich die Anzahl der freien Ladungsträger. Vorerst verstärkt dies den Prozess der Lichtabsorption. Wenn jedoch die Plasmafrequenz deutlich über der Lichtfrequenz ist  $\omega \ll \omega_p$  führt dies zur Abschirmung [53]. Plasmonen können nicht weiter angeregt werden und das Plasma wird für die elektromagnetische Welle reflektierend [53]. Dies ist zum Beispiel auch in Metallen der Fall, in denen die Elektronen als quasifreies Elektronengas mit einer hohen Plasmafrequenz vorliegen [53]. Die elektromagnetische Lichtwelle dringt somit nur in geringem Maße in Metalle ein. Ähnlich ist es bei dem erzeugten Plasma in Wasser. Aus der oben definierten Formel der Plasmafre-

quenz lässt sich die kritische Elektronendichte berechnen, bei der  $\omega = \omega_p$  ist. Für Licht der Wellenlänge 1030 nm ergibt sich eine kritische Elektronendichte von  $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . In der Literatur wird die kritische Elektronendichte für Pulsdauern einiger hundert Femtosekunden mit  $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  angegeben [168, 170].

Weiterhin erzeugt das Plasma der freien Elektronen eine negative Änderung des linearen Brechungsindex  $n'$  und wirkt so der Selbstfokussierung entgegen [4].

### Thermische Wechselwirkung

Das durch Ionisationsprozesse erzeugte Plasma rekombiniert innerhalb einiger Pikosekunden mit dem umgebenden Material [28]. Aufgrund von Elektronen-Elektronen-Streuung, einer Rekombination der Ionen und freien Elektronen des Plasmas mit umgebendem Material sowie von inelastischen Elektronen-Phononen-Kollisionen, findet eine Thermalisierung des umgebenden Materials statt [28]. Diese Umwandlung der Plasmaenergie in Bewegungsenergie stellt demnach eine Wärmequelle dar. Der Zusammenhang zwischen der absorbierten Laser-Pulsenergie  $E_{abs}$  und der daraus resultierenden maximalen Temperaturänderung  $T_{max}$  dieser Wärmequelle kann in Wasser nach [130] wie folgt berechnet werden

$$T_{max} = \frac{E_{abs}}{C_p \rho V_{Fokus}}, \quad (8)$$

wobei  $C_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $\rho$  die Dichte und  $V_{Fokus}$  das Fokusbildungsvolumen im Medium ist. Das Fokusbildungsvolumen lässt sich als ein Ellipsoid mit  $V_{Fokus} = \frac{4}{3}\pi z_r \omega_0^2$  errechnen, wobei  $z_r$  die Rayleighlänge und  $\omega_0$  der beugungsbegrenzte Strahlradius im Laser-Fokus sind, welche in Kapitel 2.1.1 bereits definiert wurden.

Der Absorptionsgrad der eingestrahlten Laser-Energie hängt vom Verhältnis zur Durchbruchschwelle ab [50, 130, 168]. Die Erkenntnisse stammen aus Messungen der Transmission hinter dem Laser-induzierten optischen Durchbruch (LIOB). Die Autoren haben gezeigt, dass knapp oberhalb der Schwelle lediglich ca. 5 % der Pulsenergie absorbiert werden. 10-fach über der Schwelle sind es bereits ca. 50 %, und 100-fach darüber werden 80 % der eingestrahlten Energie absorbiert [50, 130].

In Abschnitt 4.1 werden experimentelle Untersuchungen zu der Wechselwirkung aufgeführt. Exemplarisch soll hier die initiale Temperatur für die in diesen Abschnitten verwendeten Laser-Parameter berechnet werden, welche zudem System 2 aus Abschnitt 2.1.1 entsprechen. Die verwendete Laser-Wellenlänge beträgt 1030 nm, mit  $M^2 = 1,2$ . Eine Pulsenergie von 210 nJ wird mit einer numerischen Apertur von 0,6 in Wasser fokussiert. Dies entspricht ca. dem 5-fachen der theoretischen Schwellenergie zum optischen Durchbruch von ca. 40 nJ. Mit der Annahme des Absorptionsgrad von [50], dass somit ca. 30 % absorbiert werden,

die Modells substanz Wasser mit  $C_p = 4182 \frac{J}{K kg}$ ,  $\rho = 998 \frac{kg}{m^3}$ ,  $n_0 = 1,326$  [55] ist und das Fokusvolumen eines Ellipsoiden angenommen wird, lässt sich die maximale Temperaturänderung zu 2450 K errechnen. Dies ist vergleichbar mit Werten von Schaffer, Stolarski et al. und Vogel et al. [130, 145, 168]. Eine Pulsenergie knapp oberhalb der Schwelle von 40 nJ führt mit 10 % Absorption zu einem Temperaturanstieg von 132 K und somit ebenfalls zum Verdampfen des Wassers.

In Abschnitt 6.1 wird zudem der räumliche und zeitliche Verlauf der Temperaturverteilung simuliert. Dies ist eine wichtige Grundlage, um den Einfluss der Temperaturverteilung im Material als mögliche Ursache für die Entstehung stufenartiger Strukturen zu verifizieren.

Zu erwähnen ist, dass nie die gesamte absorbierte Energie als Wärmeenergie erhalten bleibt. Vielmehr findet eine Aufteilung in die mechanische Energie der Stoßwelle, Energie zur Erzeugung der Gasblase, Verdampfungsenergie und Strahlungsenergie des Plasmas statt [168]. Dies erfolgt auf Zeitskalen bis zu einigen Mikrosekunden [109, 170].

Außerdem besteht ein Zusammenhang zwischen dem Druck der Flüssigkeit und seiner Verdampfungstemperatur. Bei 1 bar Druck liegt die Normalsiedetemperatur von Wasser bei 100 °C. Die Siedetemperatur verhält sich proportional zum Druck. Eine Phasenumwandlung findet jedoch nur bis zum kritischen Druck von 221 bar und der zugehörigen kritischen Siedetemperatur von 374 °C statt [55]. Darüber hinaus ist eine Umwandlung von gasförmig in flüssig und umgekehrt nicht mehr möglich. Es besteht kein Unterschied zwischen der Dichte des flüssigen und gasförmigen Zustands. Auch während nach Erreichen des optischen Durchbruchs kann es einen überkritischen Zustand geben.

### Stoßwelle

Die Thermalisierung des Fokusvolumens erzeugt einen Temperaturanstieg, welcher innerhalb einiger Pikosekunden nach dem optischen Durchbruch nicht durch Wärmeleitung ausgeglichen werden kann [108]. Für Pulsdauern von 100 fs führt dies zu einem Druckanstieg von einigen MPa [170]. Für ein fs-Laser-induziertes Plasma ist die Dauer dieses Druck- und Temperaturanstiegs deutlich kürzer als die akustische Laufzeit zwischen dem Zentrum des Fokus und dem Rand des Plasmas [170]. Daher bleibt der thermoelastische Druck lokal begrenzt und kann nicht ausgeglichen werden. Dies führt zu der Ausbildung einer Stoßwelle, welche sich mit Überschallgeschwindigkeit vom Fokusvolumen fortbewegt und nach einigen Mikrometern aufgrund von Dissipationseffekten die Schallgeschwindigkeit des Mediums annimmt. Aufgrund der Impulserhaltung enthält die Stoßwelle einen Druck- und Zuganteil [170].

In [131] wird folgender Zusammenhang zwischen Brechungsindex  $n'$ , Wellenlänge  $\lambda$ , Dichte  $\rho$  und Temperatur  $T$  in Wasser formuliert

$$\frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \frac{1}{\rho^*} = a_0 + a_1 \rho^* + a_2 T^* + a_3 \lambda^{*2} T^* + \frac{a_4}{\lambda^{*2}} + \frac{a_5}{\lambda^{*2} - \lambda_{UV}^{*2}} + \frac{a_6}{\lambda^{*2} - \lambda_{IR}^{*2}} + a_7 \rho^{*2}, \quad (9)$$

wobei  $a_{1-7}$ ,  $\lambda_{UV}^*$ ,  $\lambda_{IR}^*$  Konstanten von Schiebener et al. [131] sind und in den Variablen  $\rho^*$ ,  $T^*$ ,  $\lambda^*$  weitere Konstanten von Schiebener et al. [131] enthalten sind. Ein Zusammenhang zu dem Druck wird von Schiebener et al. und Thormählen et al. [131, 153] ebenfalls hergestellt. Aus der Veröffentlichung von Schiebener et al. [131] wurde entnommen, dass eine Druckerhöhung von 0,1 MPa (1Bar) auf 100 MPa bei 20 °C für 1014 nm Wellenlänge zu einer Brechungsindexerhöhung um 0,013 führt. Eine Druckerhöhung resultiert demnach in einer Brechungsindexerhöhung. Jedoch findet diese Brechungsindexänderung während der Stoßwelle statt, welche sich innerhalb einiger Nanosekunden vom Fokussvolumen entfernt [109, 123, 170]. Die Druckänderung alleine würde demnach keine Auswirkung auf die Fokussierung nachfolgender Laser-Pulse haben, welche zeitliche Pulsabstände von 100 ns bis einigen  $\mu$ s für kommerzielle ophthalmologische Systeme haben [90].

### Kavitationsblase

Bei Umgebungsdruck wird Wasser ab 100 °C gasförmig. Durch die hohe Temperatur und den hohen Druck im Fokussvolumen ist das Wasser jedoch in einem superkritischen Zustand [55], in dem es keinen Phasenübergang von flüssig zu gasförmig gibt. Der vom Zentrum ausgehende Druckanteil der Stoßwelle behindert den Übergang in den gasförmigen Zustand. Jedoch breitet sich ebenso der Zuganteil der Stoßwelle in Richtung des Zentrums aus [69, 70]. Dieser reduzierte Druck führt dazu, dass auch bei geringeren Temperaturen als der üblichen Siedetemperatur ein Übergang in die Gasphase stattfinden kann [170]. Somit kommt es zur Ausbildung einer Kavitationsblase, einer gasgefüllten Blase aus dem Zentrum des Fokus heraus. Als Kriterium der Kavitationsblasenerzeugung wird hierbei der Zustand von Temperatur und Zugspannung angenommen, bei der die kinetische Spinodale überschritten wird [70, 170].

Die Kavitationsblase dehnt sich aus bis der Dampfdruck im Inneren der Blase den Umgebungsdruck der Flüssigkeit unterschreitet. Der maximale Blasenradius hängt hierbei linear von der dritten Wurzel der absorbierten Pulsenergie ab [168]. Aufgrund des folgenden Kollabierens der Kavitationsblase kann eine weitere Stoßwelle ausgesendet werden und eventuell eine neue Kavitationsblase mit geringerem Blasenradius aufschwingen. In Gewebe mit einem entsprechenden Wasseranteil zerreißt die ausdehnende Kavitationsblase förmlich das umliegende Material. Nach dem letzten Kollaps der Kavitationsblase bleibt im Medium eine persistente Gasblase zurück. Es wurde nachgewiesen, dass molekularer Was-

serstoff und Sauerstoff in dieser Blase vorliegen [54]. Bei der Verwendung hoher numerischer Aperturen von 0,9 wurden in Wasser Kavitationsblasen mit lediglich 190 nm Größe nachgewiesen [171].

### **Moving Breakdown-Effekt**

In den vorherigen Abschnitten wurde beschrieben, dass der optische Durchbruch bei Überschreiten der Schwellintensität aufgrund der Fokussierung des Laser-Pulses stattfindet (siehe Abbildung 2.3 a).

Der Effekt des „Moving Breakdown“ beschreibt das Wandern der Plasmabildung während der räumlichen Fokussierung des Laser-Pulses [117]. Bei Femtosekundenpulsen kann die Schwelle bereits vor dem Ort der kleinsten Strahltaile überschritten sein und es kommt dort zur Plasmabildung [50, 109]. Noch innerhalb der Pulsdauer erhöht sich die Intensität weiter bis zum Erreichen des Fokus. Somit nimmt die Größe des Plasmas in Richtung der Strahltaile zu [50]. Hierbei wurde jedoch die Vereinfachung getroffen, dass das generierte Plasma keine Abschirmungseffekte des Laser-Pulses innerhalb der Pulsdauer besitzt. Aufgrund der Abschirmeffekte und vermehrter Absorption der Laser-Strahlung durch inverse Bremsstrahlung würde sich das Plasma innerhalb der Pulsdauer in Richtung der Laser-Strahlquelle ausbreiten [84]. Bereiche hinter dem Ort des kleinsten Strahldurchmessers wären von der Ausbildung des Plasmas infolge der Abschirmung geschützt.

Der Moving Breakdown findet lediglich während der Fokussierung eines Laser-Pulses statt. Eine Auswirkung auf nachfolgende Laser-Pulse wird hiermit nicht beschrieben.

### **2.1.3 Effekte unterhalb der Durchbruchschwelle**

#### **Effekte des Low-Density Plasmas**

Aufgrund der hohen zeitlichen und räumlichen Photonendichte bei Femtosekunden-Laser-Pulsen mit ausreichender Fokussierung ist Multiphotonenionisation, wie in Abb. 2.4 dargestellt, immer möglich [170]. Innerhalb der Pulsdauer findet zudem Kaskadenionisation statt, weshalb die Plasmadichte entsprechend der Ratengleichung (7) ansteigt [170].

Es kann jedoch vorkommen, dass die Elektronendichte für einen optischen Durchbruch nicht erreicht wird. In diesem Fall spricht man von einem Low-Density Plasma. Dieses kann aufgrund der hohen freien Elektronendichte zu chemischen Veränderungen im Material führen, jedoch nicht zum mechanischen Zerreißen. In wässrigen Medien können sich somit einerseits Sauerstoffradikale, wie  $OH^*$  und  $H_2O_2$  bilden, welche organische Moleküle anregen können. Andererseits können Moleküle durch Einfangen eines Elektrons in einen Zustand mit

antibindendem Molekülorbital übergehen, welcher innerhalb einer Zeit von  $10^{-15}$  bis  $10^{-11}$  Sekunden zerfällt [170].

Außerdem wird berichtet, dass das Aufbrechen einzelner Bindungen zu einer Kaskade weiterer Molekülbrüche führt, was mikroskopisch die Zusammensetzung des Materials verändert und zu einer Reduktion der Durchbruchschwelle führt [170].

Des Weiteren wurde in Polymeren wie PMMA gezeigt, dass bei der Bearbeitung mit einem Femtosekunden-Laser unterhalb der Durchbruchschwelle eine positive Brechungsindexänderung von bis zu  $4 \cdot 10^{-3}$  hervorgerufen werden kann [10]. Dies geschieht aufgrund einer Kombination von Depolymerisation und neuer Molekülvernetzung (crosslinking). Zudem steigt die lineare Absorption im ultravioletten Spektralbereich an [10]. Die Bindungsenergie der Kohlenstoffdoppelbindung C=C liegt im Bereich von 5 eV ( $\lambda = 248$  nm), was aufgrund der Multiphotonenanregung mit kurzen Laser-Pulsen erreicht werden kann [107]. Ein Anstieg der Absorption führt demnach zu einer Reduktion der Schwelle zum optischen Durchbruch. Eine industrielle Anwendung hierfür ist das Schreiben von Wellenleitern in Polymeren [10, 29].

### Farbzentrenbildung

Ein Farbzentrum ist das Fehlen eines negativ geladenen Ions in einem Festkörper, an dessen Stelle sich stattdessen mindestens ein ungebundenes Elektron befindet [150]. Das Bilden von Farbzentren wurde vielfältig in Kristallen [19, 24, 26] und in Gläsern wie Quarzglas [21, 115, 146], Bleiglas [162], Kalknatronglas [26, 88] aber auch PMMA [126] nachgewiesen. Die Farbzentren können durch Ionen-, Röntgen-, Gamma- oder kurz gepulste Laser-Strahlung entstehen. Diese Farbzentren zeigen Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektrum, weswegen sonst transparente Materialien einen anderen Farbeindruck erhalten. Nach der fs-Laser-induzierten Plasmabildung kommt es zur Rekombination der Ionen, wobei mögliche Fehlstellen auftreten können. Aufgrund des Plasmas sind viele freie Elektronen vorhanden, welche die Fehlstellen besetzen und somit ein Farbzentrum bilden können.

In Quarzglas wurde gezeigt, dass Femtosekundenpulse zur Erhöhung von  $\equiv SiE'$  führen, wobei  $\equiv Si$  für ein Siliziumatom steht, welches mit drei Sauerstoffatomen gebunden ist und  $E'$  ein ungebundenes Elektron des Siliziumatoms ist [21]. Es wurde gezeigt, dass eine Farbzentrendichte von bis zu  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  aufgrund einer Fluenz von  $0,13 \frac{J}{\text{cm}^2}$  in Borosilikatglas erzeugt werden kann [146]. Eine Farbzentrenbildung in Gläsern geht außerdem mit einer Brechungsindexerhöhung in der Größenordnung um  $10^{-3}$  einher [146, 176]. Neuere Veröffentlichungen erklären aber die Brechungsindexerhöhung zusätzlich mit einer Verdichtung des Materials [115, 162]. In Kalknatronglas wurden fs-Laser-induzierte Farbzentren

für die Dauer von Mikrosekunden bis zu mehreren hundert Sekunden beobachtet [26].

Das ungebundene Elektron eines Farbzentrums fungiert als Saat-Elektronen und begünstigt somit die Plasmabildung und Photodisruption. Somit reduzieren Farbzentren die Durchbruchschwelle des Materials. Somit könnte ein Laser-Puls aufgrund des optischen Durchbruchs ausreichend Farbzentren erzeugen, damit ein nachfolgender Laser-Puls bereits eine reduzierte Durchbruchschwelle im Material erfährt und bereits vor dem Erreichen des eigentlichen Fokus einen Durchbruch erzeugt. Auf der Oberfläche von Quarzglas konnte durch Applikation mehrerer Pulse unterhalb der Schwelle die Oberfläche ablatiert werden. Dies wurde auf die Erzeugung von Farbzentren und die reduzierte Durchbruchschwelle zurückgeführt [6].

#### 2.1.4 Unterschiede der Wechselwirkung in wässrigen und nicht-wässrigen Medien

Die Materialeigenschaften haben einen entscheidenden Einfluss auf die Auswirkungen des optischen Durchbruchs. So findet die Ausbildung einer Kavitationsblase nur bei flüssigen Medien statt [108, 155].

Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Siedetemperatur von 100 °C von Wasser bei 0,1 MPa findet nach der Thermalisierung des Plasmas bei Überschreiten der Temperatur das Ausbilden der Kavitationsblase statt. Der Wassergehalt von Kornea mit 77 % [166] und Augenlinse mit 65 % [40, 148] ist vergleichsweise hoch. Daher basieren die Effekte zum Schneiden in diesen Geweben vor allem auf der Bildung von Kavitationsblasen [114]. Die persistenten Gasblasen verbleiben für mehrere Minuten im Gewebe, sind jedoch nach 24 Stunden dissoziiert [75]. Bei Wasser mit unterschiedlichem Gelatinegehalt hat sich gezeigt, dass der Kavitationsblasenradius mit zunehmendem Gelatinegehalt deutlich abnimmt [154]. Bei dem Ausbleiben der Kavitationsblase findet die Materialzerstörung hauptsächlich aufgrund der plasma-induzierten Ablation sowie der mechanischen Deformation durch die Stoßwelle, statt [107]. Die Größe des Schnitts wird hierbei von der Verteilung der Elektronendichte im Fokusvolumen begrenzt [90, 170].

Andere Materialien haben eine deutlich höhere Siedetemperatur und das Ausbilden einer Kavitationsblase würde bei deutlich höheren Intensitäten stattfinden. Die Schmelztemperatur von Quarzglas liegt beispielsweise bei 1723 °C, wobei die Siedetemperatur noch weit höher ist [133]. Für Polymere liegt die Schmelztemperatur bei 50 - 250 °C [7]. Auch ist zu erwähnen, dass ein Zusammenhang zwischen der Siedetemperatur und der Dissoziierungsenergie besteht. Die  $C = C$ -Doppelstrangbindung von Kohlenstoff, welche in Polymeren und Molekülen vorkommt, besitzt eine Dissoziierungsenergie von 6,4 eV. Für das Aufbrechen der



O – H-Einfachbindung von Wasser werden lediglich 4,8 eV benötigt [107].

In Gläsern und Polymeren wird aufgrund des Laser-induzierten Plasmas die Temperatur des Materials über die Schmelztemperatur erhöht, jedoch keine Gasphase erreicht [121]. Aufgrund des expandierenden Druckanteils der Stoßwelle und der Ausbreitung des Zuganteils in Richtung des Zentrums, kann sich ein Hohlraum der Flüssigkeit bilden bevor diese erstarrt [81, 152, 157].

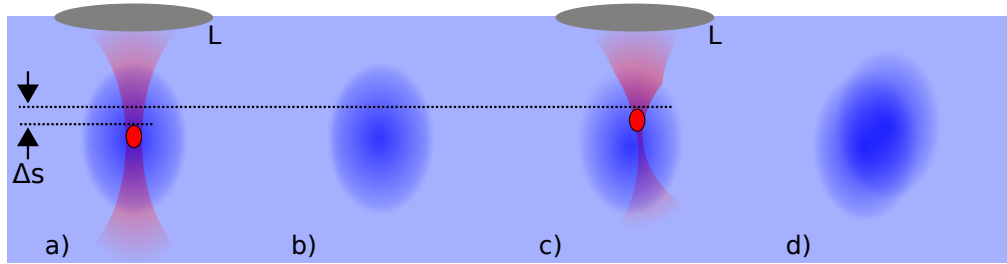
Infolge der Irreversibilität bezüglich mechanischer Schäden in Gläsern und Kristallen im Vergleich zu Wasser liegt eine metastabile Struktur nach der Laser-Fokussierung vor. Der Laser-Puls führt bei ausreichend hoher Intensität zu einer Plasmabildung, welche vergleichbar ist mit der in wässrigen Medien. In transparentem Aluminiumoxid wurde z.B. gezeigt, dass Aluminium und Sauerstoff als Ionen vorliegen und es zur Ausbildung von kubisch innenzentriertem Aluminiumkristall kommen kann [159]. Sauerstoffionen erhalten 3 - 27 ps nach dem Laser-Puls Energie von den freien Elektronen im Plasma, weswegen die Sauerstoffionen sich vom Zentrum des Plasmas entfernen [150]. Aluminiumionen bewegen sich erst 5 - 45 ps nach dem Abklingen des Laser-Pulses vom Plasmazentrum weg [150]. Somit besteht ein räumlicher Abstand beider Ionen von 32 nm [150]. Dies führt zum Ausbilden unterschiedlicher Kristallisationen [150]. Außerdem kommt es zur Ausbildung einer Stoßwelle mit Druck- und Zuganteil [159]. Aufgrund des Druckanteils wird das Aluminiumkristallgefüge gegen die kältere Umgebung gedrückt und besitzt nun eine höhere Dichte [159]. Der Zuganteil reduziert die Plasmadichte, worauf ein Loch zurück bleibt. Dieser Effekt wird von vielen Gruppen bereits in Gläsern beschrieben [18, 21, 38, 42, 161].

Es wird auch beschrieben, dass aufgrund des Moving Breakdown-Effekts das erzeugte Plasma die Laser-Energie absorbiert, was in Flüssigkeiten zu einer zylindrischen Kavitation und in Festkörpern zu einem kegelförmigen Loch führt [36]. Bei dem Ausbleiben einer Kavitationsblase in Polymeren und Gläsern wird teilweise auch eine Brechungsindexänderung beschrieben, welche aber höchstwahrscheinlich infolge einer Dichteänderung auftritt [9, 13, 30, 56]. Ein weiterer Effekt, ohne die Ausbildung einer Kavitationsblase, ist der Temperatureinfluss und damit mögliche Rissbildung aufgrund thermischer Spannungen [18, 32, 111, 181]. Für eine Laser-Applikation unterhalb der Durchbruchschwelle wurde zudem die Entstehung von Farbzentren in Kristallen und Gläsern beschrieben [88, 143]. All diese aufgeführten Effekte sind in nicht-wässrigen Medien dominanter, wenn keine großflächige mechanische Zerstörung aufgrund der Kavitationsblase auftritt. Dies ist zu beachten, da in den Experimenten des verwendeten Hydrogels mit einem Wasseranteil von 38 % keine Kavitationsblase messbar war und daher thermische Spannungen, Farbzentrenbildung, Depolymerisation und Molekülquervernetzung wahrscheinlicher sind.

## 2.2 Thesen zur Entstehung stufenartiger Strukturen

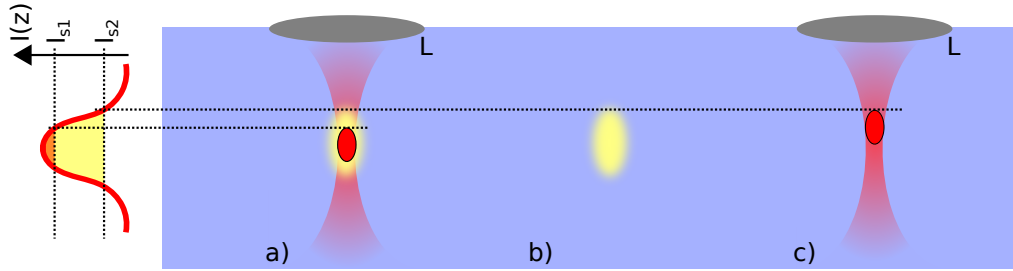
Als physikalische Ursache der Entstehung stufenartiger Strukturen (siehe Abbildung 1.1) kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Nachfolgend werden daher zwei Hauptthesen aufgestellt, um die Ursachen zu verifizieren. Zudem existieren noch weitere Nebenthese, die sich auf die nähere Erläuterung der Hauptthesen beziehen. Hierfür wurde der Einfluss des Plasmas, der Stoßwelle, der Kavitationsblase oder eine Wärmediffusion berücksichtigt.

**Hauptthese 1:** Der fokussierte Laser-Strahl führt neben dem optischen Durchbruch zu einer positiven Brechungsindexänderung des umliegenden Materials. Dies führt zu einer zusätzlichen Fokussierung („Suprafokussierung“) nachfolgender Laser-Pulse und somit zu einem Fokusversatz (siehe Abbildung 2.5 sowie Abschnitt 2.1.3, 5.1, 5.1.1 und 6.2).



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung einer „Suprafokussierung“ aufgrund einer Brechungsindexänderung. Dargestellt ist in a) die Intensitätsverteilung des Laser-Strahls (rot) während der Fokussierung durch die Linse L mit resultierendem optischen Durchbruch (rote Ellipse) und Brechungsindexänderung des Materials (Blauschattierung). Die nach der Photodisruption stabile Brechungsindexänderung aus b) führt in c) zu einer zusätzlichen Fokussierung eines nachfolgenden Laser-Pulses um die Strecke  $\Delta S$ . Folglich ist in d) die Brechungsindexänderung aufgrund zweier Pulse dargestellt.

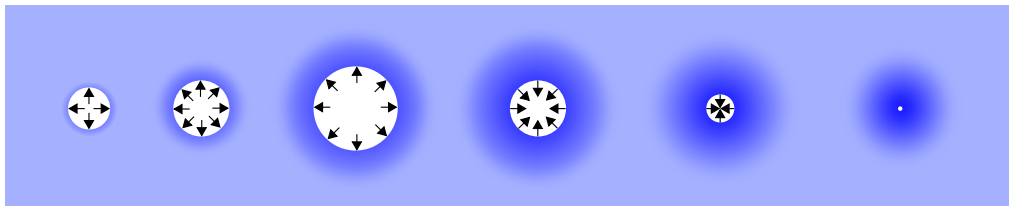
**Hauptthese 2:** Bedingt durch die Fokussierung des Laser-Strahls und der Bildung eines Low-Density Plasmas oder des optischen Durchbruchs ändert sich die chemische Zusammensetzung des Materials. Diese neue Zusammensetzung des Materials besitzt eine reduzierte Durchbruchschwelle, weswegen der Ort des optischen Durchbruchs nachfolgender Laser-Pulse räumlich versetzt wird (siehe Abbildung 2.6 sowie Abschnitt 2.1.3, 4.2, 5.2 und 6.3).



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Positionsänderung des optischen Durchbruchs aufgrund einer Änderung der Schwellintensität. Dargestellt ist das Intensitätsprofil  $I(z)$  des Laser-Strahls (rot) aufgrund der Fokussierung durch die Linse L. In a) wird der optische Durchbruch (rote Ellipse) bei Überschreiten der Schwellintensität  $I_{s1}$  erzeugt und zusätzlich eine Materialveränderung mit reduzierter Schwellintensität (gelbe Ellipse). Aufgrund der lokal und zeitlich stabilen Materialveränderung b) findet in c) der optische Durchbruch bereits bei Überschreiten von  $I_{s2}$  statt.

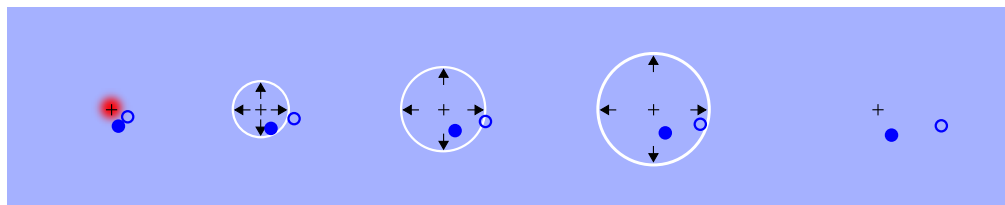
**Nebenthese A:** Die deponierte Laser-Pulsenergie wird teilweise in Wärme umgewandelt. Die folgende Wärmediffusion führt zu einer räumlichen und zeitlichen Änderung des Brechungsindex und der Durchbruchschwelle des Materials. Dies resultiert in einer zeit- und ortsabhängigen zusätzlichen Fokussierung oder Änderung des Orts des optischen Durchbruchs (siehe Abschnitt 4.1.1 und 6.1).

**Nebenthese B:** Das Ausbreiten einer oszillierenden Kavitationsblase führt zu einer lokalen Druckerhöhung. Diese Druckzunahme verdichtet das Material und führt zu einem räumlichen und zeitlichen Anstieg des Brechungsindex oder einer räumlich und zeitlichen Änderung der Schwellintensität (siehe Abbildung 2.7 sowie Abschnitt 2.1.2, 4.2 und 5.1).



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung einer Änderung der Dichte (blau schattiert) aufgrund einer ausdehnenden und kollabierenden Gasblase (weiß). Die Bildfolge zeigt den zeitlichen Verlauf des Effekts innerhalb einiger Mikrosekunden.

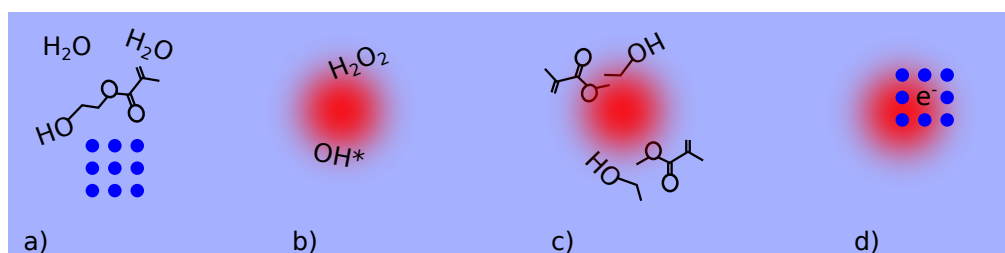
**Nebenthese C:** Das Ausbreiten der Stoßwelle ändert die atomare Verteilung des Materials, was Auswirkungen auf den räumlichen und zeitlichen Brechungsindex und die Durchbruchschwelle hat (siehe Abschnitt 2.1.4, 4.2 und 5.1). In Abbildung 2.8 ist dieser Effekt schematisch dargestellt, welcher in Glas und Saphir



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der Änderung einer Verteilung von schweren (dunkelblauer Vollkreis) und leichten (dunkelblauer Hohlkreis) Atomen aufgrund der expandierenden Stoßwelle (weiß). Das initiale Plasma ist rot dargestellt. Die Bildfolge zeigt den zeitlichen Verlauf des Effekts innerhalb einiger Nanosekunden, wobei das Zentrum des optischen Durchbruchs mit einem Kreuz markiert ist. Eigene Abbildung in Anlehnung an [150].

bereits beschrieben wurde [38, 150]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Atome des Materials entsprechend ihres Atomgewichts unterschiedlich durch die Stoßwellenfront mitgerissen werden. Leichte Atome werden stärker mitgerissen als schwere Atome. Der Druck der Stoßwelle wirkt sich hierbei hauptsächlich auf die durch das Plasma erzeugten, leichteren Ionen aus. In der Abbildung sind leichte Atome durch einen dunkelblauen Hohlkreis und schwere Atome durch einen dunkelblauen Vollkreis dargestellt. Zu Beginn des optischen Durchbruchs (links) besitzen beide Atomgruppen den gleichen Abstand vom Zentrum zum Plasma. Nach dem Durchlaufen der Stoßwelle (rechts) besitzt die leichtere Atomgruppe einen größeren Abstand vom Zentrum als die schwerere Gruppe.

**Nebenthese D:** Aufgrund des Plasmas ändert sich die chemische Zusammensetzung des Materials, was einen Einfluss auf den räumlichen und zeitlichen Brechungsindex und die Durchbruchschwelle hat (siehe Abschnitt 2.1.2, 2.1.3, 4.2, 5.1.3, 5.2 und 6.3). Die nachfolgende Abbildung 2.9 veranschaulicht die mög-



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der chemischen Materialveränderung aufgrund eines Laser-induzierten Plasmas mit den vorliegenden Molekülen im Medium a), wobei mit dunkelblauen Vollkreisen eine regelmäßige Atomanordnung dargestellt ist. In Rot ist das Auftreten des Plasmas gezeigt, welches zur Bildung von Radikalen b), Aufbrechen von Molekülbrücken c) oder Farbzentrenbildung d) führt.

liche Änderung der in a) vorliegenden Moleküle und der Atomanordnung. Das Plasma kann zur Bildung freier Radikale (b), zum Aufbrechen von Molekülen (c) oder zur Erzeugung von Farbzentren (d) führen. Freie Radikale können ihrerseits zum Aufbrechen von Molekülen führen. Es wurde bereits beschrieben, dass das Aufbrechen von Molekülen zu einer positiven Brechungsindexänderung [10] sowie zu einer Reduktion der Schwelle [170] führt. Außerdem wurde bereits gezeigt, dass das Bilden von Farbzentren zu einem Brechungsindexanstieg führt [146, 176] und die vorliegenden freien Elektronen würden zu einer Reduktion der Durchbruchschwelle führen, was ebenfalls für die Hauptthese 2 spricht.

**Nebenthese E:** Eine Rückführung der photodisruptiven Zerstörung des Materials auf die ursprüngliche Fokusslage (siehe Abb. 1.1 rechts) wird damit begründet, dass eine Suprafokussierung aufgrund einer Brechungsindexänderung (Hauptthese 1) oder eine Veränderung der Schwellintensität (Hauptthese 2) nicht konstant mit der Anzahl der folgenden Laser-Pulse einhergeht. Da der Ort des optischen Durchbruchs weiter vom ursprünglichen Laser-Fokus abweicht, reduziert sich ebenfalls die Intensität, da die Fokussierung des Laser-Strahls durch das fokussierende Objektiv vorgegeben und somit konstant ist.

Für die Hauptthese 1 bedeutet dies, dass es einen Ort der Suprafokussierung geben wird, ab dem trotz verändertem Brechungsindex die Schwellintensität nicht mehr erreicht wird (siehe Abschnitt 6.2).

Für die Hauptthese 2 bedeutet dies, dass auch wenn die Schwellintensität des Materials verändert wird, dies nur bedingt möglich ist. Somit wird es einen Ort auf der optischen Achse geben, an dem die Laser-Intensität unterhalb der veränderten Schwellintensität liegt. Die Schwelle zum optischen Durchbruch wird dann erst wieder am ursprünglichen Ort des Laser-Fokus erreicht (siehe Abschnitt 6.3).

In den folgenden Kapiteln werden Experimente beschrieben, welche die einzelnen Thesen untersuchen. Abschließend werden in Kapitel 7 die Thesen gegenübergestellt und diskutiert.



### 3 Experimentelle Methoden und Materialien

In dem folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit untersuchten Materialien vorgestellt. Des Weiteren wird der experimentelle Aufbau zur Applikation eines fs-Lasers in die Materialien und die Auswertemethode der erzeugten Strukturen beschrieben. Zudem wird die Raman-Spektroskopie und die quantitative Phasenmikroskopie als Analysemethode der Materialmodifikationen erläutert. Im Vergleich zur klassischen Hellfeld-Bildgebung ermöglicht die quantitative Phasenmikroskopie eine indirekte Analyse der Materialveränderung durch die Messung optischer Weglängenänderungen mit einer axialen Auflösung unter 20 nm (siehe Abschnitt 3.4.4). Zudem findet kein Abtasten des Bildfeldes, wie bei der Raman-, Konfokal-, oder Raster-Elektronen-Mikroskopie statt, wodurch die zeitliche Dynamik des schnellen Prozesses der Photodisruption dargestellt werden kann. Weitere Methoden der Mikroskopie wie Hellfeld- und Phasenkontrastmikroskopie wurden für die qualitative Analyse der bearbeiteten Proben ebenfalls verwendet. Auf eine detaillierte Beschreibung dieser Bildgebungsmethoden wird jedoch verzichtet. Bei Interesse ist die nachfolgende Literatur zu empfehlen [48, 101].

#### 3.1 Beschreibung der verwendeten Materialien

##### HEMA

Viele der Experimente wurden in dem Polymer Dihydroxyethylmethacrylat (HEMA) durchgeführt, welches einen definierten Wassergehalt besitzt und für Kontaktlinsen sowie Intraokularlinsen verwendet wird [12, 178]. Die Handelsnamen von HEMA mit variablem Wassergehalt werden vom Hersteller (Contamac Ltd., Vereinigtes Königreich [22]) unterschiedlich bezeichnet. In dieser Arbeit werden nicht die Handelsnamen, sondern bei der Verwendung des Materials der zugehörige prozentuale Wassergehalt angegeben. Es wurde HEMA38 (Polymacon), HEMA55 (Methafilcon) und HEMA75 (Contaflex 75 %) verwendet [22].

Die Summenformel von HEMA lautet  $C_6H_{10}O_3$ . Es liegt eine OH-Gruppe sowie eine  $C = C$  und eine  $C = O$  Bindung vor [103]. Es besitzt eine hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich von über 95 % [22]. Im hydrierten Zustand bleiben die physikalischen und chemischen Eigenschaften für mehrere Monate erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es daher als Modellsubstanz für Augengewebe verwendet. Es wurde davon ausgegangen, dass sich Effekte der Wechselwirkung von Laser-Licht mit HEMA auf Augengewebe übertragen lassen. Ein Einfluss der Erzeugung stufenartiger Strukturen in HEMA mit variablem Wassergehalt wird dazu verwendet, um die Vergleichbarkeit der Experimente im Phantommodell zu Gewebe herzustellen. Bei der Verwendung von HEMA wurde darauf geachtet, dass das Material während und nach der Laser-Applikation in

destilliertem Wasser gelagert wurde.

Als eine zusätzliche Verwendung von HEMA etabliert sich eine Laser-induzierte, räumlich selektive Veränderung des Brechungsindex in HEMA, um individualisierte Kontaktlinsen oder eine Adaption von Intraokularlinsen nach der Implantation durchführen zu können [41, 178].

### **Schweinekornea**

Die Erzeugung stufenartiger Strukturen sollte ebenfalls in Kornea durchgeführt werden. Hierzu wurde Kornea von Schweinen verwendet. Diese zeigen ähnliche Eigenschaften wie humane Kornea. Der Wassergehalt von Schweinekornea liegt mit  $71,93 \pm 0,47 \%$  [127] annähernd bei dem Anteil humaner Kornea mit  $77 \%$  [166]. Die Schweine sind für die Schlachtung vorgesehen und haben daher ein Alter von ungefähr einem Jahr. Daher lässt sich Schweinekornea nicht mit dem Verhalten deutlich älterer humaner Kornea vergleichen. Des Weiteren finden die Experimente an entnommenem Gewebe statt, welches ebenfalls nur bedingt vergleichbar mit lebenden Tieren ist. Als erste Näherung ist jedoch die Verwendung von Schweinekornea plausibel, um Aufschlüsse für das Auftreten der stufenartigen Effekte in humaner Kornea, wie sie in der refraktiven Chirurgie auftreten können, zu untersuchen.

Die Schweinekornea wurde vom Augapfel ektomiert und während sowie nach der Laser-Bearbeitung in phosphatgepufferter Salzlösung (PBS, #9143.2, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) gelagert. Hierdurch war der osmotische Gradient zwischen Kornea und dem Umgebungsmedium minimiert, wodurch ein Aufquellen der Kornea vermieden wurde.

Eine entnommene Kornea wurde lediglich für die Dauer von zwei Tagen zur Bearbeitung und Auswertung verwendet, da eine längere Haltbarkeit nicht gewährleistet war.

### **Schweinelinse**

Schweinelinse wurde wie Schweinekornea von geschlachteten Tiere ektomiert. Es gibt Angaben zu dem Wasseranteil von Schweinelinse von  $60 \%$  bis  $73,8 \%$  [164]. Dies ist vergleichbar mit dem Wasseranteil von humaner Linse mit  $65 \%$  [40, 148]. Die Schweinelinse wurde vor und nach der Laser-Bearbeitung in PBS gelagert. Die entnommenen Linsen wurden maximal für 2 Tage verwendet.

## **3.2 Experimenteller Aufbau zur Laser-Applikation im Material**

In den folgenden Abschnitten wird zuerst der experimentelle Aufbau zum Applizieren des Femtosekunden-Lasers in das Material beschrieben.



Für die Bearbeitung der Materialien wurde der TissueSurgeon der Firma ROWIAK LLS GmbH verwendet [87]. Dies ist ein Laser-Mikrokratom, welches dreidimensionale Schnitte in transparente Materialien applizieren kann. Hierfür werden Pulse eines Femtosekunden-Lasers mit 1030 nm Wellenlänge, 350 fs Pulsdauer, und maximal 500 nJ Pulsenergie (t-pulse 500, Amplitude Systèmes, Frankreich) mit einem eigens entwickelten Objektiv mit hoher numerischer Apertur von 0,6 in das Material fokussiert. Die zugehörigen Parameter wie Fokusradius von 0,73  $\mu\text{m}$  und Rayleighlänge von 2,5  $\mu\text{m}$  wurden bereits in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die Repetitionsrate des Lasers kann von Einzelpulsen bis zu 10 MHz variiert werden, wodurch unterschiedliche Pulsabstände  $s_x$  verwendet werden können. Der Laser-Strahl wird mit einem schnell rotierenden Polygonscanner (Kugler GmbH, Deutschland) entlang einer Linie  $x$  gescannt. Zudem befindet sich die Materialprobe auf einem Objektträger, welcher mit einem Kreuzzisch (KDT105 Steinmeyer, Feinmess Dresden GmbH, Deutschland) in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ - Richtung bewegt werden kann. Dadurch ist ein Applizieren des Laser-Strahls dreidimensional im Material möglich. Durch den rotierenden Polygonscanner lässt sich eine 1 mm lange Linie in 0,4 ms applizieren. Alternativ können auch Ebenen ohne Polygonscanner durch Verschieben des Kreuzzisches in  $x$ - und  $y$ -Richtung erzeugt werden.

Die mit dem TissueSurgeon strukturierten Proben mussten auf einen 1 mm dicken Objektträger (Carl Roth GmbH, Deutschland) platziert werden, da das eigens entwickelte Luftobjektiv auf Aberrationen aufgrund dieser Objektträgerdicke korrigiert war. Zwischen Objektträger und Probemedium wurde entweder Wasser oder Immersionsöl zum Brechungsindexangleich verwendet. Andernfalls hätte eine dazwischenliegende Luftblase die Fokussierung in das Medium beeinflusst. Da der Wassergehalt der meisten untersuchten Proben konstant gehalten werden musste, enthielt der Objektträger ein Kunststoffgehäuse, welches mit Wasser befüllt werden konnte. Die Proben wurden in das Gehäuse auf dem Objektträger platziert und mit einer Klammer und leichtem Druck auf dem Objektträger fixiert. Die Probenbearbeitung konnte mit einer integrierten optischen Kohärenztomographie (OCT) sowie einer Kamerabildgebung beobachtet werden. Das OCT wurde zum Applizieren der richtigen Schnitttiefe verwendet. Es wurden hauptsächlich B-Scans genutzt, um die nötige Orientierung in der Tiefe zu erhalten. Die Hellfeldbildgebung (Watec 902B, Watec Co., Ltd., Japan) ermöglichte eine 7,8-fache Vergrößerung des Objekts während der Laser-Bearbeitung. Somit konnte die Probe in der Draufsicht betrachtet werden.

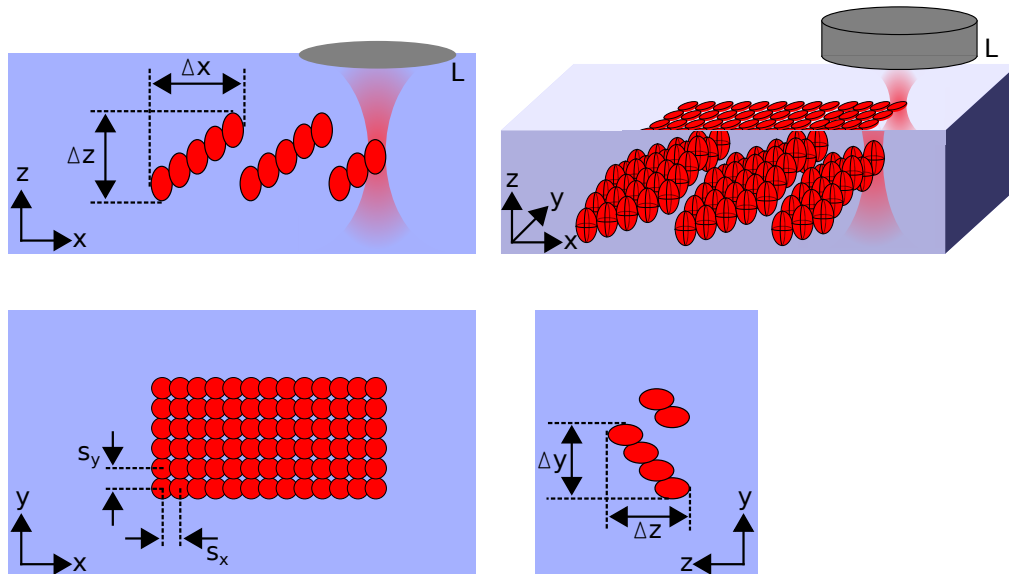
Viele der stufenartigen Strukturen in Linien und Flächen wurden mit deaktiviertem Polygonscanner erzeugt. Somit konnte ausgeschlossen werden, dass die Strahlablenkung aufgrund des Polygonscanners einen Einfluss auf die Erzeugung der stufenartigen Strukturen hat. Mit aktivem Polygonscanner konnte jedoch

ebenfalls der stufenartige Effekt generiert werden. An einem anderen System mit Galvoscantern konnten stufenartige Strukturen ebenfalls erzeugt werden. Demnach tritt der Effekt unabhängig vom Scanverfahren auf.

### Auswertemethodik der stufenartigen Strukturen

Nachfolgend wird die Nomenklatur zur Auswertung der Strukturgrößen vorgestellt.

Im Folgenden wird die Nomenklatur beschrieben, mit der die erzeugten Strukturen analysiert wurden. In Abbildung 3.1 ist schematisch die Draufsicht und Seitenansicht der zu untersuchenden Strukturen dargestellt. Der Laser wird in der Seitenansicht von oben in das Material fokussiert (axiale Strahlrichtung). In der Draufsicht wird der Laser von unten in das Material fokussiert. Eine laterale Linie in x-Richtung wird durch den rotierenden Polygonscanner oder durch Bewegen des Tisches in lateraler x-Richtung ermöglicht. Der Pulsabstand kann hierbei durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit des Polygonscanners, der Tischgeschwindigkeit in x-Richtung oder der Repetitionsrate des Lasers eingestellt werden. Indem mehrere Linien nebeneinander positioniert werden, können Flächen appliziert werden. Der Linienabstand  $s_y$  wird durch die Geschwindig-



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der stufenartigen Strukturen in der Kavalierprojektion (oben rechts) sowie in der Draufsicht (unten links) und der Seitenansicht (oben links und unten rechts). Dargestellt sind die fokussierende Linse L, der Pulsabstand innerhalb einer Linie  $s_x$  und zwischen benachbarten Linien  $s_y$  sowie die Stufenhöhe  $\Delta z$  und die Stufenbreite  $\Delta x$  bzw.  $\Delta y$ . In der Abbildung wird die Probe von rechts nach links bewegt.

keit des Kreutztischs in y-Richtung oder der Repetitionsrate des Lasers definiert. Bei geeigneter Parameterwahl treten stufenartige Strukturen auf, welche in der Seitenansicht (Abbildung 3.1 links) dargestellt sind. Die Strukturen werden hinsichtlich der Stufenhöhe  $\Delta z$  und Stufenbreite  $\Delta x$  untersucht. Bei der Erzeugung von Flächen treten auch stufenartige Strukturen in y-Richtung auf. Hierbei werden die Stufenhöhe  $\Delta z$  und Stufenbreite  $\Delta y$  gemessen.

Die Proben wurden nach der Bearbeitung in der Draufsicht und Seitenansicht vermessen. Wenn nicht anders erwähnt, wurde hierzu ein Hellfeldmikroskop (Primo Star, Carl Zeiss AG, Deutschland) mit variablen Objektiven (Plan-Achromat 4x, 10x, 20x, 40x, Carl Zeiss AG, Deutschland) verwendet. Um die Strukturen in der Seitenansicht zu vermessen, mussten die Proben aufgetrennt werden. Hierzu wurde eine scharfe Rasierklinge verwendet.

### 3.3 Raman-mikroskopische Analyse

Die Hauptthese 2 sowie die Nebenthese C und D aus Abschnitt 2.2 beschreiben, dass eine chemische Änderung des Materials aufgrund eines Laser-Einflusses stattfindet. Dies kann sich auf die Durchbruchschwelle des Materials auswirken. Um eine chemische Materialveränderung zu messen, wurde HEMA38 mit dem fs-Laser strukturiert und orts aufgelöst mit einem konfokalen Raman-Mikroskop (CRM200, WITec GmbH, Deutschland) des Hannoverschen Zentrums für optische Technologien (HOT) analysiert [71, 72].

Die Ortsauflösung des Mikroskops wurde durch eine rasterförmige Anregung und Detektion der Probe gewährleistet. Die Lichtdetektion wurde zudem durch eine Lochblende, in diesem Fall eine 50  $\mu\text{m}$  große Multimodenfaser gefiltert. Durch diese konfokale Abbildung wurde nur Licht aus einer vorher definierten Objektebene detektiert. Die Anregung erfolgte mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser bei 531,9 nm Wellenlänge.

Das Laser-Licht der Frequenz  $\omega_p$  erzeugt eine Polarisation der Moleküle im Material. Diese Dipolstrahler senden erneut Licht mit der gleichen Frequenz  $\omega_p$  des anregenden Laser-Lichts aus [93]. Da Moleküle jedoch Eigenschwingungen  $\omega_R$  besitzen, wird auch Licht ausgesendet, welches um die Eigenschwingung positiv ( $\omega_{AS} = \omega_p + \omega_R$ ) oder negativ ( $\omega_S = \omega_p - \omega_R$ ) verschoben ist [93]. Diese Komponenten des emittierten Lichts nennen sich Stokes-  $\omega_S$  und Anti-Stokes-Versatz  $\omega_{AS}$  [93]. Die Stokes-Streuung, also der ins rot verschobene Lichtanteil, wird auch als Raman-Streuung bezeichnet. Die Frequenzänderung ist abhängig von den Eigenschwingungen der Moleküle. Spektral aufgelöst wird somit ein Fingerabdruck der chemischen Komponenten detektiert. Von Nachteil kann jedoch die Effizienz einer angeregten Fluoreszenz im Material sein, welche sechs Größenordnungen über der Effizienz der Raman-Streuung sein kann [27].

Die Detektion der Raman-Streuung erfolgte mit einem Spektrometer (UHTS 300, WITec GmbH, Deutschland). Zur spektralen Detektion wurde ein Gitter mit 600 Linien pro Millimeter verwendet. Die Spektren wurden mit einer electron multiplying charge-coupled device (emCCD) Kamera (DU970N-BV-353, Andor Technology Ltd., Vereinigtes Königreich) aufgenommen. Der spektrale Messbereich war von -80 bis 3710 rel.  $\text{cm}^{-1}$  [72]. Das entspricht einem Messbereich in Wellenlängen von 530-663 nm. Die Intensität der Anregungswellenlänge bei 0 rel.  $\text{cm}^{-1}$  wurde mit einem Notchfilter reduziert.

### 3.4 Aufbau eines holographischen Mikroskops mit fs-Laser

Für eine ortsauflöste und quantitative Messung einer Brechungsindexänderung (Hauptthese 1) oder chemischer Änderungen, welche eine Änderung der Durchbruchschwelle (Hauptthese 2) hervorrufen, wurde eine Phasenmessung mittels digitaler Holographie etabliert. Hiermit ist es möglich die Lichtphase  $\varphi$  quantitativ zu messen. Eine Änderung der Lichtphase aufgrund der Laser-strukturierten Probe gibt Aufschluss über die Materialmodifikation. Daher wurde in dem System zur quantitativen Phasenmessung die Applikation eines fs-Lasers implementiert.

Im folgenden Abschnitt wird der verwendete experimentelle Aufbau zur quantitativen Phasenmessung, sowie der verwendete Algorithmus zur Rekonstruktion der Phasenbilder vorgestellt. Außerdem wird die Bildgebung kalibriert und auf Validität geprüft. Zudem wird die Implementierung eines fs-Lasers in den Strahlengang der Bildgebung beschrieben. Hiermit war es möglich, die Phasenänderung während der Laser-Applikation aufzunehmen. Des Weiteren wird die Implementierung eines Pump-Probe-Aufbaus beschrieben, mit dem die Aufnahme von Phasenbildern mit sub-ps-Genauigkeit durchgeführt wurde.

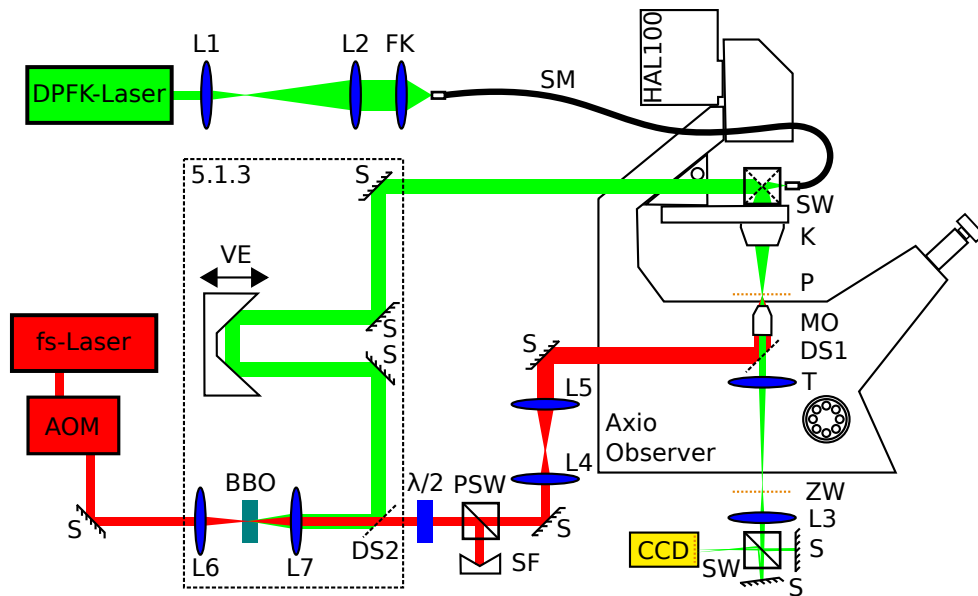
#### 3.4.1 Experimenteller Aufbau des Michelson-Interferometers und Implementierung eines fs-Lasers

##### Michelson-Interferometer

Das Grundprinzip der hier vorgestellten Off-Axis-Holographie zur quantitativen Phasenmessung ist ein Michelson-Interferometer, wie es in Abbildung 3.2 rechts unten dargestellt ist. Das Konzept zu diesem digital-holographischen Mikroskop (DHM) wurde bereits in der Literatur beschrieben [63, 64] und im Rahmen dieser Arbeit erneut aufgegriffen. Die hier verwendeten Methoden zur Aberrationskompensation wurden in dieser Art und Weise in den zitierten Werken nicht vorgestellt. Sie werden daher nachfolgend detaillierter erläutert (siehe Abschnitt 3.4.3).

Die Bildaufnahme der digitalen Holographie wurde an ein Mikroskop (Axio Observer A1, Carl Zeiss AG, Deutschland) implementiert, um von den Vor-

teilen einer Hellfeldbildgebung und guter Abbildungseigenschaften zu profitieren. Dies vereinfachte die Orientierung innerhalb der Probe. Als Lichtquelle für das digital-holographische Mikroskop wurde ein frequenzverdoppelter, diodengepumpter Festkörper-Laser (DPFK-Laser) mit kontinuierlicher Lichtemission bei 532 nm Wellenlänge verwendet (DJ532-40, Thorlabs Inc., USA). Die Stromversorgung und Temperaturstabilisierung wurde mittels zugehörigem Treiber (ITC110, Thorlabs Inc., USA) gewährleistet. Die Laser-Strahlung wurde zur räumlichen Säuberung und Emission lediglich eines Gauß-Modes in eine Singlemodefaser (460HP, Thorlabs Inc., USA) gekoppelt. Hierfür musste die Laser-Strahlung 6-fach aufgeweitet und mittels kurzbreitweitigem Faserkoppler (PAF-X-11-PC-A, Thorlabs Inc., USA) in die Faser geführt werden. Der Faseraus-



**Abbildung 3.2:** Schematische Zeichnung des experimentellen Aufbaus zur quantitativen Phasenmessung von fs-Laser-induzierten Strukturen. Dargestellt ist in grün die Beleuchtungs- und Abbildungseinheit, bestehend aus einem diodengepumpten Festkörper-Laser (DPFK-Laser), Linsen (L1, L2), Faserkoppler (FK), Singlemodefaser (SM), 50/50 Strahlteilerwürfel (SW), Kondensor (K), Mikroskopobjektiv (MO), Tubuslinse (T), Relaylinse (L3) sowie Michelson-Interferometer bestehend aus SW, zwei Spiegeln (S) und einer Kamera (CCD). Der fs-Laser-Strahlengang beinhaltet einen akustooptischen Modulator (AOM), Lambdahalbe-Platte ( $\lambda/2$ ), polarisationsabhängigen Strahlteilerwürfel (PSW), Strahlfalle (SF), strahlaufweitende Linsen (L4, L5) und dichroitischen Spiegel (DS1). Die Probe (P) wird vorerst in die Zwischenbildebene (ZW) und anschließend auf den CCD-Sensor abgebildet. Die Komponenten im gestrichelten Kasten werden für den Pump-Probe-Aufbau verwendet. Dieser enthält Linsen (L6, L7), Beta-Barium-Borat-Kristall (BBO), den dichroitischen Spiegel (DS2) und eine Verzögerungseinheit (VE).

gang wurde mit einer eigens entwickelten Halterung vor den Kondensor des Mikroskops positioniert. Mittels eines 50/50 Strahlteilerwürfels gelangte die grüne Laser-Strahlung sowie die Hellfeldbeleuchtung der HAL100 durch den Kondensor (LD 0,55, Carl Zeiss AG, Deutschland). Die Strahlung des Beleuchtungs-Lasers durchleuchtete die Probe und gelangte durch ein Mikroskopobjektiv (Achromplan IR, 40x 0.8W, 440095, Carl Zeiss AG, Deutschland) und abbildende Optiken auf den Charge-Coupled-Device (CCD) -Sensor (DMK 51BU02.H, The Imaging Source Europe GmbH, Deutschland).

Das Laser-Licht erfuhr Phasenverzögerungen aufgrund der Probe und sonstiger Aberrationen aufgrund des optischen Systems. Das Ausgleichen dieser zusätzlichen Aberrationen wird in Abschnitt 3.4.3 näher beschrieben. Die Objektebene der Probe wurde durch das Objektiv und einer Tubuslinse in eine Zwischenbildebene abgebildet (ZW in Abbildung 3.2). Daher wurde eine zweite abbildende Linse verwendet, um das Zwischenbild auf die Sensorfläche abzubilden. Unmittelbar vor dem CCD-Sensor befand sich das Michelson-Interferometer, bestehend aus einem 50/50 Strahlteilerwürfel und zwei Spiegeln. Die Spiegel wurden zueinander unter einem Winkel  $\theta$  verkippt angeordnet und bildeten jeweils unterschiedliche Bereiche der Probenebene auf den Sensor ab. Dadurch wurde gewährleistet, dass der zu analysierende Objektstrahl  $O(\vec{r}, t)$  mit einem danebenliegenden Referenzstrahl  $R(\vec{r}, t)$  aus der Probenebene interferierte. Aufgrund der Interferenz entstand ein Streifenmuster auf dem CCD-Sensor. Der Abstand der Streifen  $\Delta L$  hing vom Verkippfungswinkel  $\theta$  wie folgt zusammen  $\Delta L = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}$ . Die räumliche Verschiebung von Interferenzstreifen ist charakteristisch für die induzierte Phasenänderung des Beleuchtungslichts. Die genaue Auswertung des Interferenzmusters wird in Abschnitt 3.4.2 beschrieben.

Für das etablierte System und die Experimente in Abschnitt 5.1 bis 5.1.2 beträgt der Streifenabstand auf dem Sensor ca. 3 Pixel. Für das Mikroskop mit dem 40x Objektiv wurde eine Pixelauflösung von 0,04  $\mu\text{m}$ /Pixel gemessen. Somit beträgt die laterale Auflösung der Phasenverteilung 0,12  $\mu\text{m}$ /Streifen. Die mit dem Objektiv und Kondensor mögliche optische, laterale Auflösung aufgrund des Abbe-Kriteriums beträgt hingegen 0,4  $\mu\text{m}$ . Die Pixelanzahl des Sensors von ursprünglich 1600 x 1200 Pixel wurde dadurch für Phasenaufnahmen auf effektive 533 x 400 Pixel reduziert, da die Auflösung des Phasenbildes von der Raumfrequenz des Interferenzbildes abhängt. Das Nyquist-Shannon-Abtasttheorem wird jedoch noch durch die hohe Streifendichte erfüllt, womit die maximale Auflösung des Objektivs ausgenutzt werden kann.

### fs-Laser-Einkopplung

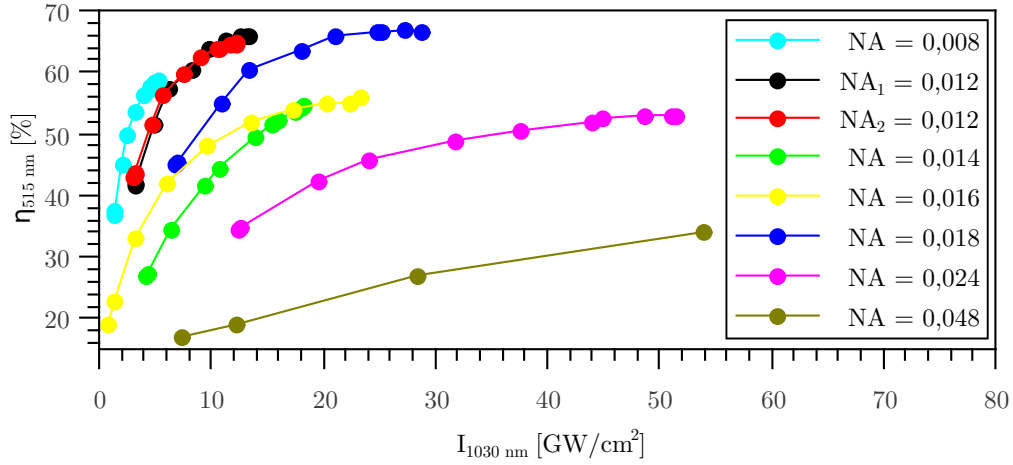
Da mit der DHM die Effekte eines optischen Durchbruchs analysiert werden sollten, wurde die Laser-Strahlung eines fs-Lasers (t-pulse 200, Amplitude Systè-

mes, Frankreich) in das Mikroskop eingekoppelt. Der Laser hatte eine Pulsdauer von 350 fs, eine Wellenlänge von 1030 nm, eine maximale Pulsenergie von 200 nJ und eine konstante Repetitionsrate von 10 MHz. Um die Repetitionsrate zu reduzieren, wurde ein Pulspicker (Amplitude Systèmes, Frankreich) verwendet, welcher einen akusto-optischen-Modulator (AOM) beinhaltet. Die Effizienz des AOM konnte auf maximal 0,67 optimiert werden. Der Pulspicker, ebenso wie die Aufnahme der Kamera, konnte per Software angesteuert werden. Um die Pulsenergie zu variieren, wurde eine Lambdahalbplatte und ein polarisationsabhängiger Strahlteilerwürfel genutzt. Des Weiteren wurde der Strahldurchmesser mittels 2-fach Teleskops auf den nötigen Durchmesser der Eingangsapertur des Objektivs von 6,6 mm angepasst. Hierdurch konnte die maximale numerische Apertur des Objektivs von bis zu 0,8 ausgenutzt werden. Der Laser-Strahlengang wurde von einem dichroitischen Spiegel (Kurzpassfilter #86694, Edmund Optics Ltd., Großbritannien) zum Objektiv umgelenkt. Der dichroitische Spiegel hatte seine Grenzwellenlänge bei 950 nm (mehr als 97 % Reflektivität für den Wellenlängenbereich 997 - 1235 nm, mehr als 85 % Transmission für den Wellenlängenbereich 495 - 912 nm [33]). Hierdurch konnte die Applikation des fs-Lasers und die Bildgebung mittels quantitativer Phasenmessung durch das gleiche Objektiv erfolgen.

### Pump-Probe-Aufbau

Um Phasenmessungen mit einer zeitlichen Auflösung im Bereich von sub-Pikosekunden zu erhalten, wurde eine Pump-Probe-Konfiguration in den experimentellen Aufbau implementiert (siehe gestrichelter Kasten in Abbildung 3.2). Der Laser-Strahl wurde nach dem Austritt aus dem Pulspicker mit Hilfe eines Beta-Barium-Borat-Kristalls (BBO Kristall, 6x6x3mm, Topag Lasertechnik GmbH, Darmstadt, Germany) frequenzverdoppelt [156]. Um die Frequenzverdopplung zu optimieren, wurde eine Messreihe durchgeführt, welche im Folgenden beschrieben wird.

Da Frequenzverdopplung ein nichtlinearer Prozess zweiter Ordnung ist, findet eine Konversion in die Erzeugung der Zweiten Harmonischen mit der Wellenlänge 515 nm in Abhängigkeit der Intensität des fundamentalen Laser-Lichts von 1030 nm statt [77]. Eine möglichst hohe Effizienz wird dadurch gewährleistet, dass der Laser-Strahl in den Kristall fokussiert und vorher nicht abgeschwächt wird. Des Weiteren muss eine Phasenanpassung gegeben sein. Der Wellenvektor des frequenzverdoppelten Lichts muss mit dem Wellenvektor des fundamentalen Lichts übereinstimmen [93]. Dies ist dadurch gegeben, dass der BBO-Kristall doppelbrechend ist. Die Kristallachse wird daher zum Wellenvektor des fokussierten Lichts ausgerichtet, indem der Kristall rotiert und verkippt wird. Zudem hat der Winkel der Fokussierung einen Einfluss auf die Phasenanpassung. Die Kris-



**Abbildung 3.3:** Konversionseffizienz des frequenzverdoppelten Signals in Abhängigkeit der Intensität der fundamentalen Wellenlänge für verschiedene Kombinationen aus den Brennweiten der fokussierenden Linsen und dem Strahldurchmesser. Zur einfachen Darstellung wurden die Messpunkte verbunden.

tallänge von 3 mm wurde bezüglich der Laser-Pulsdauer von 350 fs ausgelegt, um eine ausreichende Länge zur Konversion zu haben aber Verluste aufgrund von Gruppen-Geschwindigkeits-Dispersion zu minimieren [93].

Die numerische Apertur der fokussierenden Linsen wurde experimentell variiert, um einerseits die Phasen Anpassung und zugleich die intensitätsabhängige Konversionseffizienz zu optimieren (siehe Abbildung 3.3). Es wurde zudem darauf geachtet, dass die Zerstörschwelle des Kristalls von  $100 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$  nicht erreicht wurde [156]. Um die numerische Apertur, mit der in den Kristall fokussiert wurde, von 0,008 bis 0,048 zu variieren, wurden Linsen mit den Brennweiten 25 mm, 50 mm, 75 mm, 100 mm, 125 mm und 150 mm sowie Strahldurchmesser von 2,4 mm und 3,6 mm vor der fokussierenden Linse verwendet. Die mittlere Leistung des Laser-Lichts wurde mittels Lambdahalbe-Platte und polarisationsabhängigen Strahlteilerwürfel variiert. In Abbildung 3.3 ist die zu erwartende Zunahme der Konversionseffizienz in Abhängigkeit der Intensität der fundamentalen Wellenlänge dargestellt. Maximale Konversionseffizienzen von ca. 0,65 konnten mit einer NA von 0,012 und 0,018 erreicht werden (schwarze, rote und blaue Kurve in Abbildung 3.3). Die Werte der schwarzen und roten Kurve wurden durch unterschiedliche Brennweiten der Linsen und Strahldurchmesser realisiert.

Für die folgenden Pump-Probe-Experimente wurden die Komponenten entsprechend der roten Kurve verwendet, welche einer fokussierenden Linse von  $f = 100$  mm und einem Strahldurchmesser von 2,4 mm entsprachen. Dies war von Vorteil, da die Intensität lediglich ein Zehntel der Zerstörschwelle des Kristalls



entsprach und zudem ein Strahldurchmesser von 2,4 mm vor der fokussierenden Optik kein zusätzliches Teleskop erforderte.

Eine Konversionseffizienz von über 0,6 ist für die verwendete Wellenlänge und den verwendeten Kristall in guter Übereinstimmung mit erzielten Wirkungsgraden aus der Literatur [77, 172, 183]. Mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels (Langpassfilter 10CGA 1000, Newport Corporation, USA) konnte die infrarote Pump-Strahlung von der grünen Probe-Strahlung separiert werden (siehe Abbildung 3.2). Der dichroitische Spiegel hatte seine Grenzwellenlänge bei 1000 nm (mehr als 93 % Transmission für den Wellenlängenbereich 1006 - 2500 nm, mehr als 83 % Reflektion für den Wellenlängenbereich 400 - 860 nm [105]).

Der infrarote Pump-Strahl konnte durch eine Lambdahalbe-Platte und polarisationsabhängigen Strahlteilerwürfel abgeschwächt und durch das Objektiv in das Material fokussiert werden. Die erzeugte Photodisruption wurde mit dem Probe-Strahl beleuchtet und auf den Sensor des DHM abgebildet. Hierzu wurde der Probe-Strahl, ebenso wie die kontinuierliche Beleuchtung mittels diodengepumpten Festkörper-Lasers, durch einen 50/50 Strahlteilerwürfel in den Kondensor eingekoppelt. Der Strahlteilerwürfel konnte hierbei entweder für die kontinuierliche oder die gepulste Beleuchtung eingesetzt werden.

Der Probe-Strahl konnte durch eine Verschiebeeinheit zeitlich zum Pump-Strahl verzögert werden. Dies ist nötig, um den Effekt während und nach der Photodisruption zeitlich variiert abzubilden. Die Verzögerungseinheit hat eine Strecke von 25 mm, was einer zeitlichen Verzögerung von maximal 167 ps entspricht. Zudem konnte eine Aufnahme 100 ns nach der Photodisruption im Medium durchgeführt werden. Hierzu wurde der Pulspicker dazu verwendet, zwei Pulse jeweils für den Pump- und Probe-Strahl auszusenden, welche 100 ns Zeitunterschied besaßen. Die Verzögerungseinheit wurde so positioniert, dass der zweite Puls des Probe-Strahls den Effekt des ersten der zwei Pulse im Pump-Strahl mit einem zeitlichen Versatz von 100 ns abbildet.

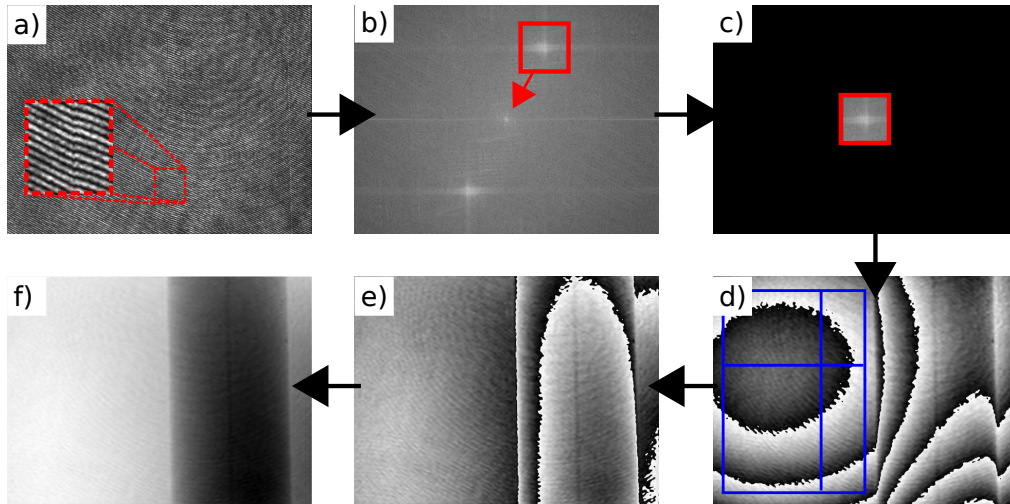
Um das Interferogramm für die digitale Holographie zu erhalten, wurde das selbe Michelson-Interferometer wie bei der kontinuierlichen Beleuchtung verwendet. Der fs-Laser-Puls wurde durch den Strahlteilerwürfel aufgespalten und an den Spiegeln reflektiert, so dass ein Interferenz-Streifenmuster auf dem CCD-Sensor entsteht. Hierbei war es jedoch entscheidend, die Weglänge beider Spiegelarme auf 100  $\mu\text{m}$  genau einzustellen. Ein Verkippen einer der Spiegel außerhalb dieser Strecke führte dazu, dass aufgrund der Pulsdauer von 350 fs, die beiden Teilstrahlen zeitlich zu weit voneinander verzögert waren um zu interferieren. Durch diese Limitierung des Verkippwinkels  $\theta$  zwischen den Spiegeln war der Interferenz-Streifenabstand  $\Delta L$  auf 16 Pixel oder 1,5  $\mu\text{m}$  festgelegt. Dies äußert sich in Aufnahmen geringerer räumlicher Auflösung, wie sie in Abschnitt 5.1.3 zu sehen sind. Die Phasenaufnahmen erscheinen wie durch eine Tiefpassfilterung,

da hohe Raumfrequenzen der Amplitude und Phase des Beleuchtungslichts nicht rekonstruiert werden können. Mit dem beschriebenen Aufbau war es möglich quantitative Phasenwerte mittels eines einzelnen fs-Laser-Pulses aufzunehmen und somit eine hohe zeitliche Auflösung zu gewährleisten.

### 3.4.2 Rekonstruktion des Phasenbildes

Das vom CCD-Sensor aufgenommene Hologramm ist zwar eine Intensitätsaufnahme, jedoch lassen sich aus dem Streifenmuster die Phasenverzögerung des Lichts aufgrund der Probe rekonstruieren. Im Folgenden wird diese Rekonstruktion an einem Beispiel beschrieben. Abbildung 3.4 zeigt exemplarisch die Bearbeitungsschritte zur Rekonstruktion der Phasenverzögerung einer optischen Glasfaser (SM980-5.8-125, Thorlabs Inc., USA), welche von Glycerin umgeben und mit dem DHM in Abbildung 3.2 aufgenommen wurde. Das erzeugte Interferenzbild a) aus Abbildung 3.4 kann im einfachsten Fall als eine Superposition von zwei ebenen Wellen, dem Objektstrahl und Referenzstrahl angenommen werden. Dies entspricht den zwei Bereichen, welche durch die verkippten Spiegel des Michelson-Interferometers aufgenommen wurden.

Die Funktionen der elektromagnetischen Wellen des Objektstrahlengangs  $O(\vec{r}, t)$



**Abbildung 3.4:** Dargestellt ist die Abfolge der Bildrekonstruktion. Das aufgenommene Hologramm a) wird in den Fourierraum überführt b) und erfährt dort eine räumliche Filterung der +1. Ordnung, dargestellt durch die roten Kästchen c). Nach einer rückführenden Transformation in den Ortsraum wird das Phasenbild d) erzeugt, welches noch Aberrationen enthält. Im blauen Bereich findet eine Aberrationskompensation statt. Das aberrationskompensierte Phasenbild e) wird durch Verstetigung der vorhandenen  $2\pi$  Phasensprünge zum stetigen Phasenbild f).

sowie des Referenzstrahlengangs  $R(\vec{r}, t)$  werden in Abhängigkeit des Ortes  $\vec{r}$  und der Zeit  $t$  durch

$$O(\vec{r}, t) = O_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r} - \varphi_{O0})} = O_0 e^{-i\varphi_O} \quad (10)$$

$$R(\vec{r}, t) = R_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r} - \varphi_{R0})} = R_0 e^{-i\varphi_R}, \quad (11)$$

mit der Kreisfrequenz  $\omega$ , dem Wellenvektor  $\vec{k}$ , der Amplitude der elektrischen Felder  $O_0$  und  $R_0$  sowie den Anfangsphasen  $\varphi_{O0}$  und  $\varphi_{R0}$  beschrieben [35]. Der Exponent der Funktionen wird hierbei als Gesamtphasenterm  $\varphi_O$  und  $\varphi_R$  zusammengefasst. Da der CCD-Sensor von der Superposition der zwei Wellen lediglich eine Intensitätsfunktion  $I_H(x, y)$  misst, entspricht dies dem Betragsquadrat der Summen der einzelnen Wellenfunktionen. Zur vereinfachten Darstellung werden in der nachfolgenden Gleichung die Variablen aus Gleichung (10) und (11) weggelassen

$$I_H(x, y) = |R + O|^2 = |R_0|^2 + |O_0|^2 + RO^* + R^*O, \quad (12)$$

wobei die ersten zwei Terme  $|R_0|^2$  und  $|O_0|^2$  die Amplitudenquadrate von Objekt- und Referenzwelle sind. Sie entsprechen lediglich den Intensitätswerten des Hellfeldbildes. Im Folgenden werden diese beiden Anteile auch als „DC-Anteil“ beschrieben. Die letzten beiden Terme  $RO^*$  und  $R^*O$  sind die Kreuzungsterme der Einzelwellen. Hierbei symbolisiert  $*$  den konjugiert-komplexen Wert der Funktion. In diesen Kreuzungstermen sind die Phaseninformationen der ebenen Wellen enthalten.

Um die Kreuzungsterme von den Intensitätstermen zu separieren, wird das aufgenommene Hologramm durch eine zweidimensionale Fouriertransformation in den Frequenzraum überführt (siehe Abbildung 3.4 b). Im Frequenzraum liegen die einzelnen Terme an verschiedenen Orten vor. Der DC-Anteil befindet sich im Frequenzraum im Zentrum. Die +1. und -1. Ordnung im Fourierraum entsprechen jeweils den Kreuzungstermen. Der rote Bereich in Abbildung 3.4 b) entspricht hierbei der +1. Ordnung. Die Phaseninformation in der +1. sowie in der -1. Ordnung unterscheidet sich lediglich im Vorzeichen. Es ist daher prinzipiell egal, welche dieser Ordnungen durch eine räumliche Filterung mit einer Maske  $M(\sigma, \eta)$  (roter Bereich in Abbildung 3.4 b) separiert wird. Der gefilterte Bereich der +1. Ordnung muss zudem in den (0, 0) Koordinatenursprung, den Ort der nullten Ordnung des Fourierraums verschoben werden, um von der hohen Modulation des Streifenmusters des Hologramms bereinigt zu sein. Der gefilterte Term (siehe Abbildung 3.4 c) im Fourierraum wird nachfolgend mit  $T$  bezeichnet

$$T(\sigma, \eta) = \mathcal{F}\{I_H(x, y)\} M(\sigma, \eta), \quad (13)$$

wobei  $\sigma$  und  $\eta$  den Koordinaten des Frequenzraums entsprechen. Durch eine inverse Fouriertransformation des gefilterten Terms  $T$  wird der Kreuzungsterm von Objekt- und Referenzwelle generiert

$$R^*O = \mathcal{F}^{-1}\{T(\sigma, \eta)\} = \mathcal{F}^{-1}\{\mathcal{F}\{I_H(x, y)\} M(\sigma, \eta)\}. \quad (14)$$

Somit wird der DC-Anteil und die -1. Ordnung der Superposition sublimiert. Da die Phaseninformation von Objekt- und Referenzwelle im Exponenten einer e-Funktion steht, lässt sich die Phasenverteilung (siehe Abbildung 3.4 d) durch die zwei nachfolgenden mathematischen Methoden [149]

$$\Phi(x, y) = \Im\{\log_e(\mathcal{F}^{-1}\{T\})\} \quad (15)$$

sowie [78]

$$\Phi(x, y) = \arctan \frac{\Im\{\mathcal{F}^{-1}\{T\}\}}{\Re\{\mathcal{F}^{-1}\{T\}\}} \quad (16)$$

erhalten.  $\Im$  und  $\Re$  generieren jeweils den Imaginär- oder Realteil des entsprechenden Ausdrucks. Gleichung (15) zeigte eine leicht schnellere Rechenzeit im Vergleich zu Gleichung (16) und wurde daher im implementierten Algorithmus in MATLAB verwendet.

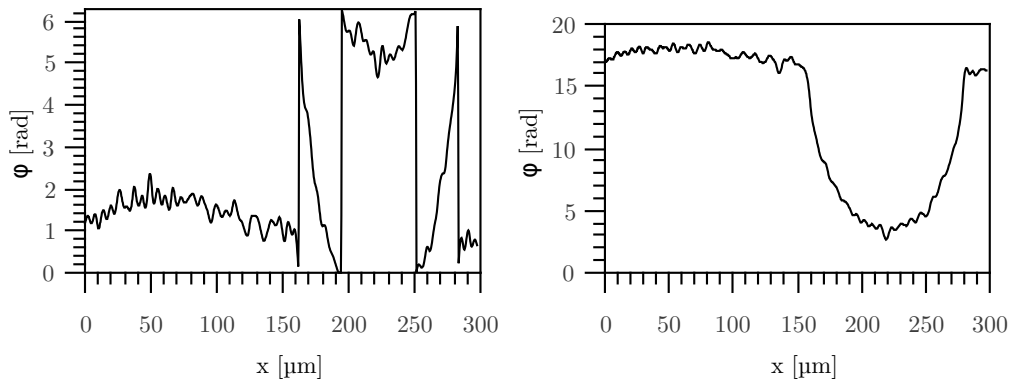
Die hierdurch erzeugten Phasenwerte sind in einem Wertebereich von 0 bis  $2\pi$  grau kodiert dargestellt. Phasenwerte, die über  $2\pi$  betragen, enthalten daher einen unstetigen Phasensprung. Dieser Phasensprung äußert sich in einem drastischen Farbunterschied von Hell zu Dunkel (siehe Abbildung 3.4 d) und e).

Des Weiteren enthält die Phasenverteilung  $\Phi(x, y)$  in Abbildung 3.4 d) noch die Phase der Objektwelle  $\varphi_O$  und der Referenzwelle  $\varphi_R$ . Um den fouriergefilterten Term  $T$  frei von Informationen der Referenzwelle  $R^*$  zu erhalten, muss dem rücktransformierten Term  $T$  eine digitale, ausgleichende Referenzwelle  $R_{it}$ , welche iterativ bestimmt wird, hinzu multipliziert werden

$$\varphi_O(x, y) = \Im\{\log_e(R_{it} R^*O)\}, \quad \text{so dass} \quad R_{it} R^* = 1. \quad (17)$$

Die iterative Anpassung der Ausgleichsreferenzwelle findet in einem manuell festzulegenden Bereich (blauer Kasten in Abbildung 3.4 d) statt. In diesem Bereich wird entlang einer Linie  $x$  und  $y$  (blaue Linien in Abbildung 3.4 d) mit Hilfe von Zernike-Polynomen eine Referenzwelle angepasst, welche die Phasenverzögerungen des Referenzstrahls ausgleicht. Somit bleibt nur noch die Phasenänderung des Objekts zurück. Bei dem in Abbildung 3.2 aufgeführten Versuchsaufbau war es meist ausreichend, die Aberrationen durch die ersten drei Zernike-Polynome anzupassen. Eine genaue Beschreibung darüber findet sich in Abschnitt 3.4.3.

Das aberrationskompensierte Phasenbild mit angepasster Ausgleichsreferenzphase ist in Abbildung 3.4 e) zu sehen. Der Bereich links neben der Glasfaser ist hierbei von Aberrationen und vielen unstetigen  $2\pi$  Phasensprüngen befreit. Im Bereich der Glasfaser sind noch unstetige  $2\pi$  Phasensprünge vorhanden, welche jedoch daher stammen, dass aufgrund der Dicke, des Brechungsindexunterschieds von Glas zu Glycerin und der Krümmung der Glasfaser, die Verzögerung der optischen Phase größer ist als eine Wellenlänge des verwendeten Lichts. Um diese Unstetigkeiten auszugleichen werden die Phasensprünge verstetigt<sup>2</sup>. Hierfür wird lediglich ein einfacher Algorithmus verwendet. Linienweise werden  $2\pi$  Phasensprünge im Bild gesucht und diese durch Addieren oder Subtrahieren von  $2\pi$  ausgeglichen. Exemplarisch ist dies in Abbildung 3.5 für einen Bereich der Phasenbilder aus Abbildung 3.4 dargestellt. Ob eine Addition oder Subtraktion stattfindet, hängt von der Steigung der Phasenwerte um den Phasensprung ab. Problematisch wird es, wenn zu viele  $2\pi$  Phasensprünge auf kleinem Raum vorhanden sind, da dann die Steigung umliegender Werte nicht exakt bestimmt werden kann. Dies ist ein gravierendes Problem. Weiterhin können Artefakte bei der Phasenrekonstruktion aus dem Fourierraum entstehen, weshalb unstetige  $2\pi$  Phasensprünge unterbrochen sind und falsch verstetigt werden. Die Probleme der Verstetigung zeigen sich auch in den folgenden Abschnitten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch eine weitere Entwicklung von Unwrap-Algorithmen nicht durchgeführt. Es gibt eine Vielzahl weiterer Unwrap-Algorithmen, die in der Literatur beschrieben sind [1, 3, 68, 83, 122, 182]. Probleme der Verstetigung treten jedoch bei allen auf und werden lediglich minimiert. Des Weiteren gibt es



**Abbildung 3.5:** Profilschnitt der Phasenverteilung  $\varphi_O(x, y = y_e)$  an einer Position  $y_e$  durch die Phasenaufnahmen e) und f) aus Abbildung 3.4. Dargestellt ist die im Bereich von  $0 - 2\pi$  unstetige Phasenverteilung der Glasfaser (links) sowie die verstetigten Phasenwerte (rechts).

<sup>2</sup>engl. „unwrappen“

andere Konzepte zur quantitativen Phasenmessung, welche gegenüber dem hier vorgestellten Verfahren gewisse Vorteile besitzen [16, 34, 45, 67, 122].

Das verstetigte Phasenbild der Objektwelle  $\varphi_O(x, y)$  ist in Abbildung 3.4 f) und Abbildung 3.5 rechts zu sehen. Zusätzlich ist eine nachträgliche Nachfokussierung des aufgenommenen Bildes möglich, indem im Frequenzraum neben der räumlichen Filterung ein zusätzlicher Expansionsterm, der Winkel-Spektrum-Operator hinzu multipliziert wird [47, 80]

$$T(\sigma, \eta) = \mathcal{F}\{I_H(x, y)\} M(\sigma, \eta) e^{i k_0 n'_0 z \sqrt{1 - \frac{\lambda \sigma}{n'_0} - \frac{\lambda \eta}{n'_0}}}, \quad (18)$$

wobei  $k_0$  der Wellenvektor im Vakuum und  $z$  die Strecke ist, um die zusätzlich fokussiert wird.

Aus dem aberrationskompensierten und verstetigten Phasenbild  $\varphi_O(x, y)$  können Bereiche hinsichtlich ihres Brechungsindex oder optischen Dicke unterschieden werden. Hierbei gilt der Zusammenhang der optischen Weglänge OWL zur verzögerten Lichtphase  $\varphi$  mit

$$\varphi(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} OWL(x, y), \quad (19)$$

wobei die optische Weglänge des Lichts als Integral der Brechungsindexverteilung über die Dicke beschrieben werden kann mit

$$OWL(x, y) = \int_0^{D(x, y)} n(x, y, z) dz. \quad (20)$$

Bei einem Material mit konstantem Brechungsindex für eine Dicke  $D$  kann Gleichung (20) zu  $OWL(x, y) = D(x, y) n(x, y)$  vereinfacht werden. Hierdurch ist es möglich, in Phasenbildern anhand der Differenz von verschiedenen Phasenwerten im Bild bei bekannter Dicke der Struktur, die Brechungsindexänderung oder den integrierten Brechungsindex zu bestimmen. In Abschnitt 3.4.4 wird dies zur Kalibration der Systeme verwendet. In Abschnitt 5.1 wird dies außerdem bei der Analyse photodisruptiv erzeugter Strukturen in HEMA, Wasser und Schweinelinse genutzt.

### 3.4.3 Automatische Aberrationskompensation

In diesem Abschnitt wird beschrieben wie die digitale Ausgleichsreferenzwelle  $R_{it}$  durch geeignete Wahl der Zernike-Polynome gebildet wird. Die Ausgleichsreferenzwelle ist nötig, um entsprechend Gleichung (17) lediglich quantitative Phasenwerte des Objekts zu erhalten und Aberrationen des Systems zu kompensieren. Die Ausgleichsreferenzwelle  $R_{it}$  wird durch eine Summe von Zernike-Polynomen ausgedrückt

$$R_{it} = \exp\left(\sum_{i=0}^n V_i Z_i\right), \quad (21)$$

wobei der Vorfaktor  $V_i$  vor jedem Polynom die Wertigkeit angibt, welchen Effekt das jeweilige Polynom auf die Ausgleichsreferenzwelle hat. Die Zernike-Polynome  $Z_i$  können in gerade  $Z_n^m$  und ungerade  $Z_n^{-m}$  Polynome unterteilt werden. Nachfolgend ist aufgeführt, wie sie berechnet werden können

$$Z_n^m(r, \vartheta) = R_n^m(r) \cos(m \vartheta) \quad (22)$$

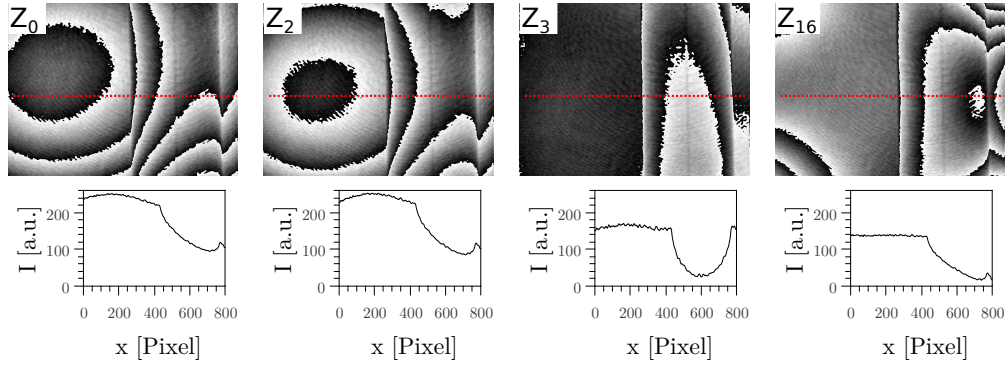
$$Z_n^{-m}(r, \vartheta) = R_n^m(r) \sin(m \vartheta) \quad (23)$$

$$R_n^m(r) = \sum_{k=0}^{(n-m)/2} \frac{(-1)^k (n-k)!}{k! \left(\frac{n+m}{2} - k\right)! \left(\frac{n-m}{2} - k\right)!} r^{n-2k}. \quad (24)$$

Wie in Abbildung 3.4 d) dargestellt, wird innerhalb eines blau markierten Bereichs die Aberrationskompensation durchgeführt. Hierbei wird angenommen, dass in diesem Bereich keine Phaseninformationen des Objekts, in dem Beispiel eine optische Glasfaser, vorhanden sind. Da eine Berechnung und iterative Anpassung der Ausgleichsreferenzwelle für einen ganzen Bereich zu lange dauern würde, wird dies lediglich entlang einer horizontalen Linie x und senkrechten Linie y angepasst (blaue Linien in Abbildung 3.4 d).

Entlang der Linien wird die angepasste Ausgleichsreferenzwelle  $R_{it}$  mit dem invers-fouriertransformierten des gefilterten Terms  $T$  aus Gleichung (14) multipliziert. Aus dem Produkt werden entsprechend Gleichung (17) die Phasenwerte entlang der Linien gebildet und verstetigt. Mittels Methode der kleinsten Quadrate wird die Abweichung der resultierenden Phasenwerte von einer planen, ebenen Wellenfront berechnet. Da der Einfluss von Aberrationen des Systems sowie der Einfluss der zur Objektwelle verkippten Referenzwelle ausgeglichen werden soll, ist es plausibel, eine ebene Wellenfront als Zielbedingung zu definieren. Der Vorfaktor  $V_i$  vor den Zernike-Polynomen wird solange angepasst, bis sich über die Methode der kleinsten Quadrate ein Minimum der Abweichung von einer ebenen Wellenfront ergibt. Der Vorfaktor kann auch null betragen, so dass bestimmte Zernike-Polynome nicht zur Aberrationskompensation verwendet werden.

Diese Methode hat nicht nur Vorteile und kann auch zu Fehlern führen. In Abbildung 3.6 ist dargestellt, welchen Effekt die Benutzung unterschiedlicher Anzahl an Zernike-Polynome auf die Phase des gesamten Bildes hat. Die verwendeten Zernike-Polynome sind  $Z_0$ , welches lediglich eine konstante Amplitude auf alle Phasenwerte addiert.  $Z_2$  beschreibt eine Verkipfung der Phase in y-Richtung,



**Abbildung 3.6:** Vergleich der Aberrationskompensation hinsichtlich der Verwendung entsprechender Zernike-Polynome  $Z_0$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  und  $Z_{16}$ . Dargestellt sind die Phasenrekonstruktionen nach dem Anpassen durch die Polynome (oben) sowie eine zugehörige Profilkurve durch den roten Bereich. Die Profilkurven sind verstetigte Werte mit gleicher Skalierung, um die Vergleichbarkeit untereinander zu gewähren.

was in Abbildung 3.6 durch das Zentrieren des zirkulären Unstetigkeitsbereichs in y-Richtung zu sehen ist.  $Z_3$  steht für eine sphärische Phasenkompensation, was sich darin äußert, dass die sphärische Phasenänderung ausgeglichen wird.  $Z_{16}$  steht für eine Kompensation höherer Ordnung. Wenn innerhalb des Algorithmus ein entsprechendes Zernike-Polynom  $Z_i$  verwendet wird, werden alle vorherigen Polynome  $Z_{1-i}$  ebenfalls verwendet. In Abbildung 3.6 ist demnach dargestellt, welchen Einfluss die Verwendung höherer Polynome auf die Aberrationskompensation hat.

Ziel der Aberrationskompensation des Beispielbildes einer Glasfaser in Glycerin ist es, eine homogene Phasenverteilung neben der Glasfaser sowie eine unverzerrte kugelige Phasenverteilung der Glasfaser selbst zu erhalten. In Abbildung 3.6 ist dies im dritten Bild  $Z_3$  und der zugehörigen Profilkurve der Phasenwerte zu sehen. Die unverzerrte Glasfaser deutet darauf hin, dass die Aberrationskompensation erfolgreich war. Im rechten Bild bei  $Z_{16}$  ist zu sehen, dass die Verwendung zusätzlicher Zernike-Polynome nicht unbedingt dazu führt, dass eine realistischere Phasenverteilung erzeugt wird. Die Phasenwerte in Glycerin sind homogen verteilt, jedoch sind die Phasenwerte der Glasfaser verzerrt. Da der Algorithmus lediglich entlang einer horizontalen und vertikalen Linie die Aberrationen minimiert, führt dies dazu, dass andere Bereiche des Bildes zusätzlich verzerrt werden. Um dies auszugleichen müsste die Aberrationskompensation über einen größeren Bereich erfolgen und nicht nur an zwei Linien. Dies würde jedoch zu erhöhter Rechenzeit führen.

In Abbildung 3.6 ist jedoch zu sehen, dass eine Aberrationskompensation mittels der ersten vier Zernike-Polynome  $Z_0$  bis  $Z_3$  eine ausreichend homogene



Phasenverteilung neben der Glasfaser erzeugt. Auf die Darstellung des Einflusses vom Zernike-Polynom  $Z_1$  wurde in Abbildung 3.6 verzichtet. Durch Verwendung der ersten vier Zernike-Polynome zeigt sich außerdem, dass die Glasfaser nicht verzerrt dargestellt wird. Dies ist verständlich, wenn man die Ursachen der Aberrationen betrachtet.

$Z_1$  und  $Z_2$  stehen für eine räumliche Verkipfung der Phase in x und y Richtung. Dies entspricht der Verkipfung einer der Spiegel des Michelson-Interferometers. Das Polynom  $Z_3$  steht für sphärische Aberrationen, welche durch Optiken, wie dem Objektiv und anderer Linsen erzeugt werden. Andere Aberrationen sollten in dem verwendeten Aufbau, wie er in Abbildung 3.2 dargestellt ist, nicht auftreten.

Die Methode der Aberrationskompensation mittels Zernike-Polynomen ist womöglich etwas übertrieben. Einfachere Methoden durch Anpassung eines quadratischen Polynoms höherer Ordnungen würden womöglich ausreichen, da lediglich eine Verkipfung und Sphäre der Wellenfront ausgeglichen werden muss. Jedoch hat die Methode des Ausgleichs mittels Zernike-Polynomen den Vorteil, dass dieses Verfahren auch Anwendung in der generellen Vermessung von Wellenfronten Verwendung finden kann. Diese Methode kann somit über das Thema dieser Arbeit hinaus genutzt werden.

#### 3.4.4 Kalibration des Systems

Um zu überprüfen, ob das verwendete System quantitativ valide Phasenwerte misst, wurden Mikrokugeln (SiO<sub>2</sub>-F-L1194, microParticles GmbH, Deutschland) mit bekannter Dicke  $D$  von  $7 \pm 0,29 \mu\text{m}$  und bekanntem Brechungsindex  $n_{\text{SiO}_2}$  von  $1,435 \pm 0,005$  vermessen [116]. Die Kugeln wurden in Wasserlösung mit dem Brechungsindex  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  von 1,334 mikroskopiert. Die rekonstruierten Phasenaufnahmen der Kugeln mit dem Michelson-Interferometer sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Des Weiteren ist eine Profilkurve der Phasenwerte durch die Kugeln abgebildet.

Bei dem Michelson-Interferometer wird die Phase  $\varphi$  in Radiant wiedergegeben. Die Bilder sind 8-bit kodiert, wobei größere Phasenänderungen mit höheren Werten, also heller, dargestellt werden.

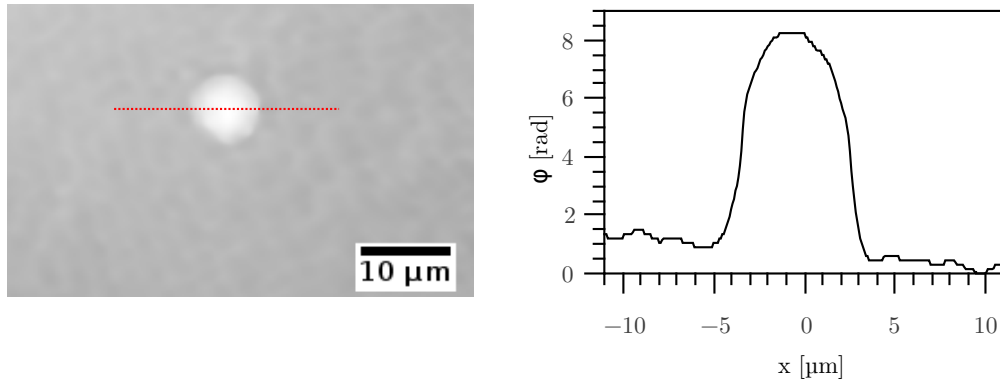
Um zu überprüfen wie valide die Phasenmessungen sind, wird die Dicke  $D$  der Kugeln durch Differenz der Phasenwerte vom zentralen Bereich der Kugel zum Umgebungsmedium berechnet. Aus der vereinfachten Gleichung (20) mit der Annahme eines konstanten Brechungsindex der Kugeln und des Mediums ergibt sich die Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  mit

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{SiO}_2} - \varphi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\pi}{\lambda} D \Delta n = \frac{2\pi}{\lambda} D (n_{\text{SiO}_2} - n_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (25)$$

Da Mikrokugeln als Linsen wirken, kann nur die optische Weglänge, welche direkt durch das Zentrum der Kugel verläuft, zur Differenzbildung genutzt werden. Mit dem Michelson-Interferometer wurden insgesamt 24 Kugeln vermessen. Der Mittelwert der Phasendifferenz beträgt  $\Delta\varphi = 8,8 \pm 1$  rad, was einen mittleren Kugeldurchmesser von  $D = 7,4 \pm 1$   $\mu\text{m}$  ergibt.

Das Messsystem misst eine leicht größere Dicke der Mikrokugeln. Die Größenordnung und das Vorzeichen stimmen jedoch überein. Daher wird das System als valides Messsystem für die nachfolgenden Experimente definiert.

Für die axiale Auflösung der Phasenmessung wurde die Standardabweichung von Phasenwerten eines homogenen Bereichs ermittelt. Für Wasser konnte eine axiale Auflösung von 0,19 rad ermittelt werden. Dies entspricht einer optischen Weglänge von ca. 16 nm. Für HEMA38 wurde 0,2 rad gemessen, was 17nm Gangunterschied entspricht, wohingegen in Augenlinse vom Schwein 0,24 rad, entsprechend 20 nm gemessen wurde. Für die Pump-Probe-Messungen in Wasser wurde eine axiale Auflösung von 0,22 rad, bzw. 18 nm ermittelt. Die axiale Auflösung ist durch Specklerauschen und Inhomogenitäten in der Probe begrenzt.



**Abbildung 3.7:** Phasenaufnahme  $\varphi(x, y)$  von Mikrokugeln mit dem Michelson-Interferometer (links) und einer zugehörigen Profilkurve der Phasenwerte durch das Zentrum einer Mikrokugel (rechts).

## 4 Einfluss von Material- und Laser-Parameter auf die Größe der Strukturen

Im folgenden Kapitel wird eine quantitative Analyse der Dimensionen stufenartiger Strukturen im Material HEMA vorgestellt. Zudem wird der Laser-induzierte Effekt in Kornea und Augenlinse qualitativ beschrieben. Abschließend ist eine Diskussion dieses Kapitels aufgeführt.

Eigene Experimente in Glas und Diamant zeigen ebenfalls das Auftreten der stufenartigen Strukturen. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Effekt in diesen Materialien jedoch nicht weiter beschrieben.

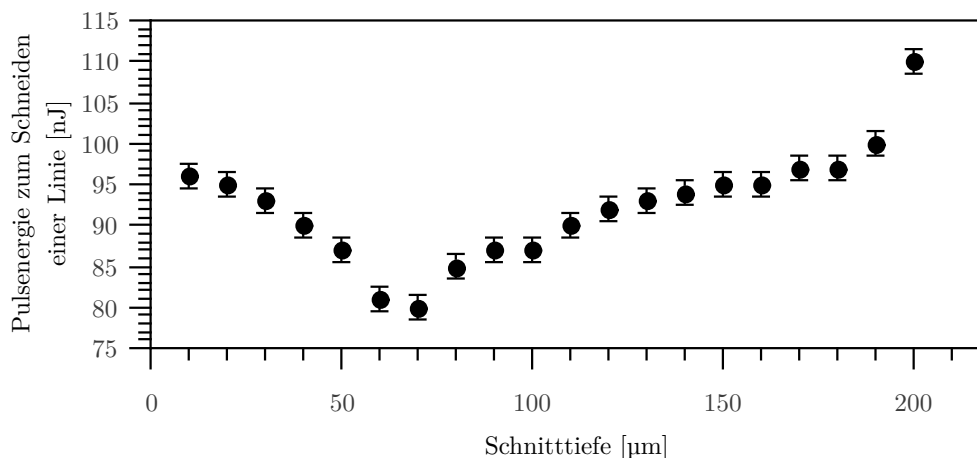
### 4.1 Quantitative Analyse der stufenartigen Strukturen im Gewebemodell

Das Material HEMA ist ein Polymer mit variablem Wasseranteil, welches für die kommerzielle Nutzung als Kontaktlinsenmaterial eingesetzt wird. In diesem Zusammenhang besitzt es vergleichbare Eigenschaften zu optischem Gewebe. Im Vergleich zu realem Augengewebe hat das Polymer mit seiner homogenen Struktur jedoch Vorteile bezüglich der Reproduzierbarkeit von Laser-induzierten Experimenten. In den folgenden Abschnitten wird die Bestimmung der Durchbruchschwelle in HEMA sowie das Applizieren von Einzelpulsen im Material aufgeführt. Zudem wird das Auftreten des stufenartigen Effekts bei erzeugten Linien und Ebenen mit variabler Pulsenergie, Wassergehalt sowie zeitlichem und räumlichem Pulsabstand beschrieben. Des Weiteren wird eine Raman-spektroskopische Analyse an Laser-strukturiertem HEMA und unstrukturiertem aufgeführt.

#### 4.1.1 Variation der Bearbeitungsparameter

##### Bestimmung der Durchbruchschwelle

Für das verwendete System und Material wurde zuerst die Durchbruchschwelle ermittelt. Hierzu wurde der TissueSurgeon verwendet (siehe Abschnitt 3.2). Die Schwelle wurde für verschiedene Schnitttiefen bis 200  $\mu\text{m}$  im Material HEMA38 ermittelt. Es wurden Linien mit einem Pulsabstand  $s_x$  von 0,2  $\mu\text{m}$  und einem Linienabstandes  $s_y$  von 10  $\mu\text{m}$  appliziert. Die Pulsenergie pro Linie wurde um 2 nJ erhöht. Während der Laser-Applikation wurde die Probe kontinuierlich über die Hellfeldbildgebung mit 7,8-facher Vergrößerung beobachtet. Als Kriterium der Zerstörung wurde die Pulsenergie verwendet, bei der das sichtbare Schneiden einer Linie auftrat. Die dargestellte Messung zeigt die Abhängigkeit der Durchbruchschwelle in HEMA38 in Variation der Schnitttiefe für eine Messung (siehe Abbildung 4.1 ). Der Fehlerbalken ergibt sich aus der systematischen Abweichung, aufgrund der Ungenauigkeit der verwendeten Pulsenergie. Ein Minimum



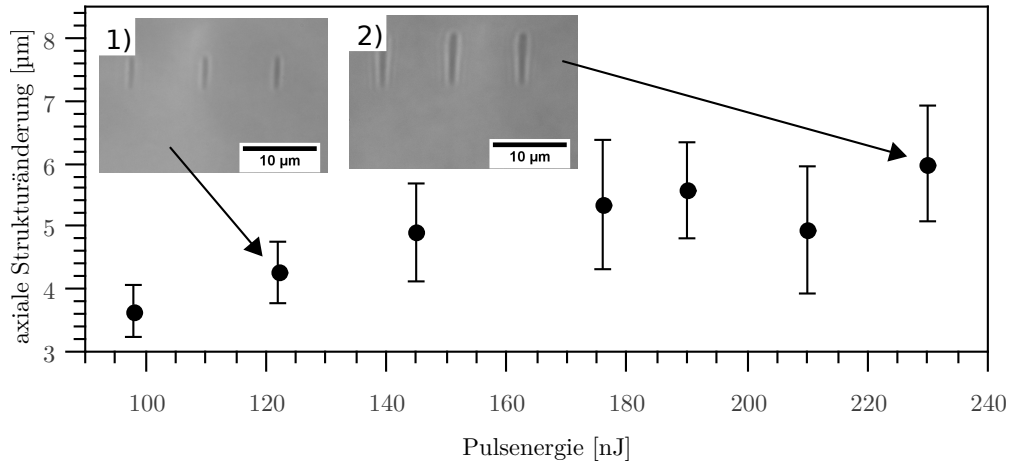
**Abbildung 4.1:** Ermittelte Pulsenergie zum Schneiden einer Linie in Abhängigkeit der Schnitttiefe in HEMA38 mit dem TissueSurgeon.

der zu verwendenden Pulsenergie ist bei ca. 70 µm Schnitttiefe zu erkennen. Dies liegt daran, dass das verwendete Objektiv Aberrationen korrigiert, um einen kleinsten Wellenfrontfehler in ca. 70 µm Tiefe nach einem 1 mm dicken Objektträger zu gewährleisten. In der vorgestellten Arbeit wurden die meisten Experimente in einer Tiefe von 70 µm im Material durchgeführt. Diese Tiefe benötigt die geringste noch zu verwendende Pulsenergie für einen Schnitt. Zudem stellt dies die geringste Schnitttiefe von klinisch durchgeführten fs-Laser-induzierten Flapschnitten für die refraktive Chirurgie dar [37].

Die Werte der Durchbruchschwelle von ca. 80 nJ sind doppelt so hoch, wie die theoretische Schwelle zum optischen Durchbruch in Wasser von 40 nJ bei vergleichbaren Bearbeitungsparametern (siehe Tabelle 2.1). Dies liegt wahrscheinlich an dem unterschiedlichen Medium und daran, dass mit der geringen Vergrößerung Linien, welche nah an der Schwelle appliziert wurden, nicht erkannt wurden.

### Einzelpulseffekte

Um ausschließen zu können, dass die beobachteten stufenartigen Strukturen aufgrund von Variationen während der Photodisruption eines applizierten Laser-Pulses (siehe Abschnitt 2.1.2) erzeugt wurden, wurden Einzelpulse in HEMA38 mit verschiedenen Pulsenergien appliziert. Dies war nötig, um die Größenordnung des zerstörten Bereichs im Material aufgrund eines Pulses zu erhalten. Die zerstörten Bereiche wurden in der Seitenansicht unter einem Inversmikroskop (Axio Observer. D1, Carl Zeiss AG, Deutschland) mit einem hoch auflösenden Objektiv (N-Achroplan 100x/1.25 Oil, Carl Zeiss AG, Deutschland) und einer Hellfeldbeleuchtung vermessen. Die applizierten Läsionen verblieben für mindestens 3 Mo-

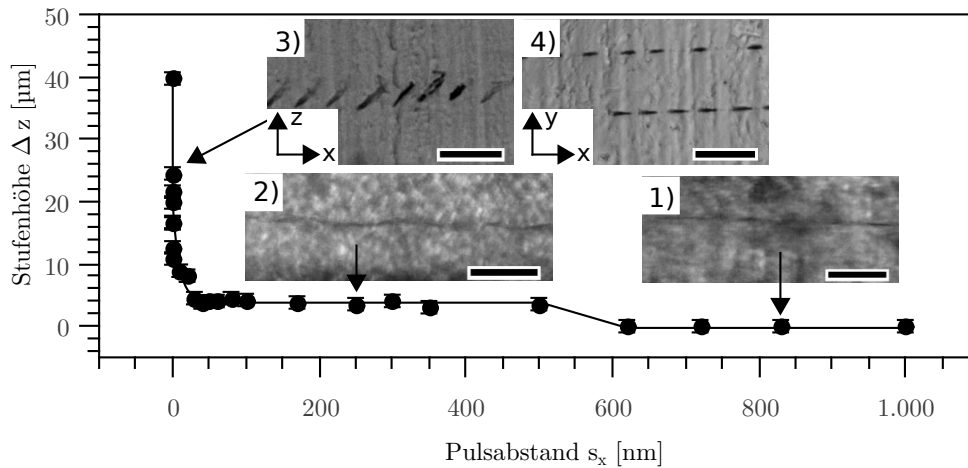


**Abbildung 4.2:** Gemessene axiale Strukturänderung im Material aufgrund der Applikation von Einzelpulsen in HEMA38 in Abhängigkeit der Pulsenergie. Die Bilder zeigen Hellfeldaufnahmen der Seitenansicht applizierter Strukturen für zwei verschiedene Pulsenergien. Der Laser-Strahl wurde in der Ansicht von oben in das Material fokussiert. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der ermittelten axialen Länge aus 30 Messwiederholungen.

nate im Material. Somit stellen sie eine permanente Materialmodifikation dar. Die Laser-Pulsenergie wurde von 0 - 230 nJ variiert. Die Durchbruchschwelle im Material wurde bei  $80 \pm 5$  nJ ermittelt. Die Tiefe, in der fokussiert wurde, betrug  $70 \mu\text{m}$ . Die laterale Ausdehnung der applizierten Einzelpulse lag im Bereich von  $2 \pm 1 \mu\text{m}$ , wobei die axiale Ausdehnung von  $3,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$  auf  $6,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$  mit steigender Pulsenergie anstieg (siehe Abb. 4.2). Die axiale Ausdehnung ist ein Mittelwert von 30 vermessenen Pulsen pro verwendeter Energie mit zugehöriger Standardabweichung. Die Rayleighlänge bei den verwendeten Parametern beträgt  $2,7 \mu\text{m}$  und liegt damit nur geringfügig unter der axialen Ausdehnung der Strukturen. Die Aufnahmen der Seitenansicht der Einzelpulse zeigen, dass Linien oder Flächen wenn sie durch das Aneinanderreihen von Einzelpulsen erzeugt werden, lediglich axiale Ausdehnungen im Bereich der Ausdehnung eines Einzelpulses haben sollten. Aufgrund des „moving breakdowns“ wird die axiale Struktur mit zunehmender Pulsenergie größer. Diese Einzelpulse zeigen eine axiale Ausdehnung unter  $10 \mu\text{m}$  und lassen sich daher nicht für die Entstehung der stufenartigen Strukturen, welche axiale Stufenhöhen von bis zu  $70 \mu\text{m}$  zeigen, heranziehen. Die axiale Ausdehnung der Strukturen ist lediglich 1,3- bis 2-fach über der theoretischen Rayleighlänge von  $2,7 \mu\text{m}$ . Die geringe axiale Ausdehnung durch einen Einzelpuls ist aufgrund der hohen NA und damit stark abnehmenden Intensität mit zunehmendem Abstand vom Fokus.

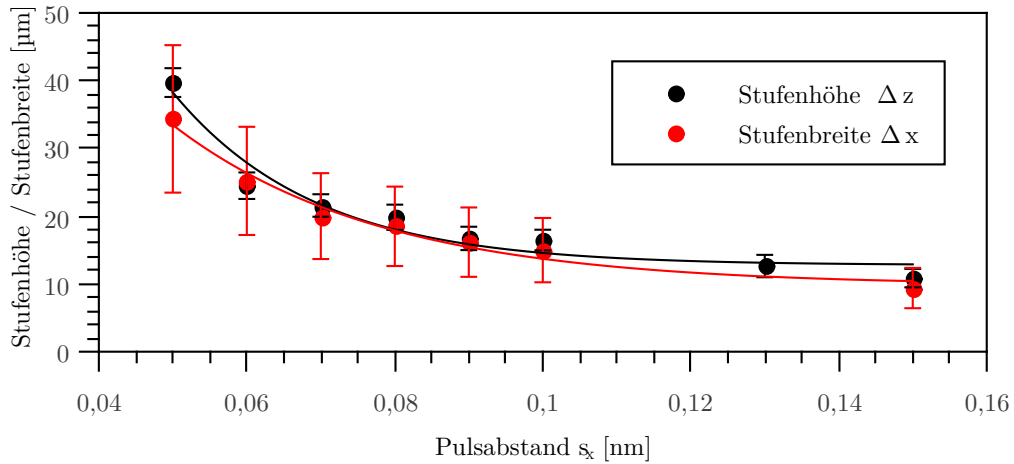
### Variation des räumlichen Pulsabstands $s_x$

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass Einzelpulse nicht zu dem beobachteten Effekt führen können. Erst durch die Wechselwirkung mehrerer applizierter Pulse mit dem Material kommt es zu den stufenartigen Strukturen. In dem folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie durch eine Variation des Pulsabstands die Höhe der stufenartigen Strukturen variiert werden kann. Hierzu wurde der TissueSurgeon mit deaktiviertem Polygonscanner verwendet. Somit wurde der Laser-Strahl nicht über das Material gescannt, sondern ausschließlich durch eine Bewegung der Probe mittels Kreutztisch Linien in HEMA38 in einer Tiefe von  $70\text{ }\mu\text{m}$  appliziert. Durch eine Variation der Laser-Repetitionsrate und des Tischvorschubs konnten Pulsabstände von  $0,05\text{ }\mu\text{m}$  (99,996 % Pulsüberlapp) bis  $1\text{ }\mu\text{m}$  (31 % Pulsüberlapp) realisiert werden. Da die Repetitionsrate variiert wurde, hat sich ebenfalls der zeitliche Pulsabstand verändert. Darauf wird in Abschnitt 4.1.1 näher eingegangen. Die axiale Stufenhöhe  $\Delta z$  wurde wie in Abschnitt 3.2 ermittelt. Die Abhängigkeit der Stufenhöhe vom Pulsabstand  $s_x$  wurde für eine konstante Pulsenergie von  $236\text{ nJ}$  gemessen (siehe Abbildung 4.3). Der Wert von Stufenhöhe und Stufenbreite entspricht dem Mittelwert aus 11 vermessenen Stufen mit der zugehörigen Standardabweichung. In Abbildung 4.3 ist zu sehen, dass drei Regime des Verlaufs existieren. Repräsentative Hellfeldaufnahmen der Strukturen aus den drei Regimen sind ebenfalls dargestellt. Das erste



**Abbildung 4.3:** Axiale Stufenhöhe  $\Delta z$  in Abhängigkeit des Pulsabstands  $s_x$  für eine konstante Pulsenergie von  $236\text{ nJ}$ . Die Hellfeldaufnahmen 1, 2 und 3 zeigen erzeugte Strukturen in der Seitenansicht für die zugehörigen Pulsabstände. Abbildung 4 zeigt die zu 3 zugehörige Struktur in der Draufsicht. Die Balkenlänge des Maßstabs beträgt  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Die Messpunkte wurden zur Veranschaulichung verbunden. Der ansteigende Verlauf ist zusätzlich in Abb. 4.4 dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der ermittelten Stufenhöhe aus 11 Messwiederholungen.

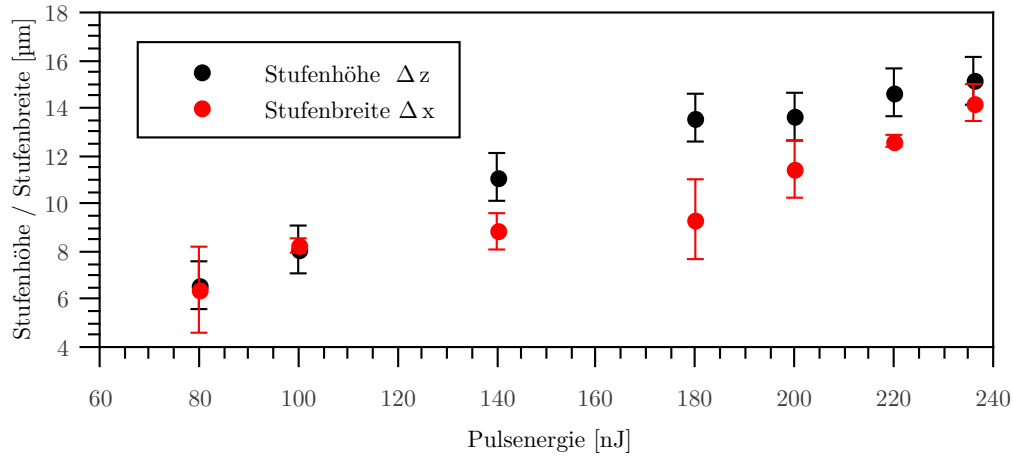
Regime liegt bei einem Pulsabstand  $s_x > 0,6 \mu\text{m}$  ( $< 59\%$  Pulsüberlapp) vor. Innerhalb dieses Regimes tritt keine messbare Stufenhöhe  $\Delta z$  auf (siehe Abbildung 4.3 1). Im zweiten Regime, bei Pulsabständen zwischen  $50 \text{ nm}$  ( $97\%$  Pulsüberlapp) und  $0,5 \mu\text{m}$  ( $66\%$  Pulsüberlapp), lässt sich ein leichter periodischer Verlauf der applizierten Linie mit ca.  $4 \mu\text{m}$  Stufenhöhe erkennen (Abbildung 4.3 2). Im dritten Regime, unter  $50 \text{ nm}$  Pulsabstand, ist eindeutig eine periodische, stufenartige Struktur aufgrund der Laser-Material-Wechselwirkung erkennbar (Abbildung 4.3 3). In diesem Bereich ist ein Anstieg mit einer maximalen Stufenhöhe von  $40 \mu\text{m}$  gemessen worden (siehe hierzu auch Abb. 4.4). Da eine Laser-Material-Wechselwirkung zu den stufenartigen Strukturen führt, wird die Materialveränderung eine gaußförmige Verteilung aufgrund des Intensitätsprofils des Laser-Pulses annehmen. Daher wird der Verlauf der Messwerte mit einer Gaußverteilung genähert. Der  $R^2$  Wert der Näherung beträgt  $0,95$ . In Abhängigkeit des Pulsabstands wurde ebenfalls die Stufenbreite  $\Delta x$  gemessen. Da jedoch im ersten und zweiten Regime keine Unterbrechung der Linie auftrat, konnte erst für das dritte Regime die Stufenbreite angegeben werden. Der Verlauf der Stufenbreite ist in Abbildung 4.4 zusammen mit der Stufenhöhe dargestellt. Der gaußförmige Verlauf der Stufenbreite wurde mit einem  $R^2$  Wert größer als  $0,98$  angenähert. Die Stufenhöhe und Stufenbreite verhalten sich direkt proportional zueinander.



**Abbildung 4.4:** Axiale Stufenhöhe  $\Delta z$  und Stufenbreite  $\Delta x$  in Abhängigkeit des Pulsabstands  $s_x$  für eine konstante Pulsenergie von  $236 \text{ nJ}$ . Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 11 Messwiederholungen.

### Variation der Pulsenergie

Des Weiteren wurde der Einfluss der Pulsenergie auf die Stufenhöhe und Stufenbreite untersucht. Hierfür blieb der Pulsabstand  $s_x$  unverändert bei 0,13 nm (99,991 % Pulsüberlapp). Die Messwerte sind Mittelwerte mit zugehöriger Standardabweichung von jeweils drei Strukturen. In Abbildung 4.5 ist zu sehen, wie die Stufenbreite von 6,4  $\mu\text{m}$  bei 80 nJ Pulsenergie auf 14,2  $\mu\text{m}$  für 236 nJ zunahm. Ebenso verhielt sich die Stufenhöhe, welche von 6,6  $\mu\text{m}$  auf 15,1  $\mu\text{m}$  anstieg. Das ist mehr als doppelt so hoch, wie der zerstörte Bereich aufgrund eines Einzelpulses (siehe Abb. 4.2). Der Effekt erhöht die axiale Zerstörung des Materials zunehmend. Die Stufenbreite ist erneut proportional zur Stufenhöhe.

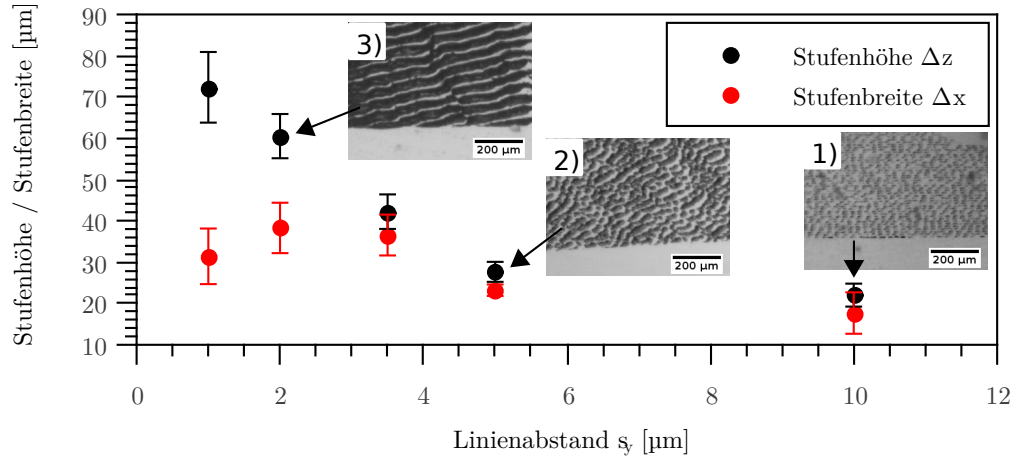


**Abbildung 4.5:** Stufenhöhe und Stufenbreite in Abhängigkeit der Laser-Pulsenergie bei konstantem Pulsabstand von  $s_x = 0,13$  nm. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 3 Messwiederholungen.

### Variation des Linienabstands $s_y$

Des Weiteren wurde der Effekt in Abhängigkeit des Linienabstands  $s_y$  untersucht. Hierfür wurden plane Ebenen in das Material HEMA38 in einer Tiefe von 100  $\mu\text{m}$  appliziert. Die Pulsenergie blieb konstant bei 100 nJ. Der Laser-Strahl wurde nicht gescannt. Lediglich der Tisch wurde in x- und y-Richtung verfahren. Die Linien wurden hierfür immer von rechts nach links, wie in den Hellfelddarstellungen in Abbildung 4.6 zu sehen ist, appliziert. Der Pulsabstand  $s_x$  blieb bei 0,1 nm (99,993 % Pulsüberlapp) konstant. Der Linienabstand wurde durch die Tischverfahrgeschwindigkeit von 1 - 10  $\mu\text{m}$  variiert. Ein Gebiet von 2 x 1,5 mm wurde bearbeitet. Die dargestellten Werte sind Mittelwerte von jeweils 5 erzeugten stufenartigen Strukturen im Material mit der zugehörigen Standardabweichung.





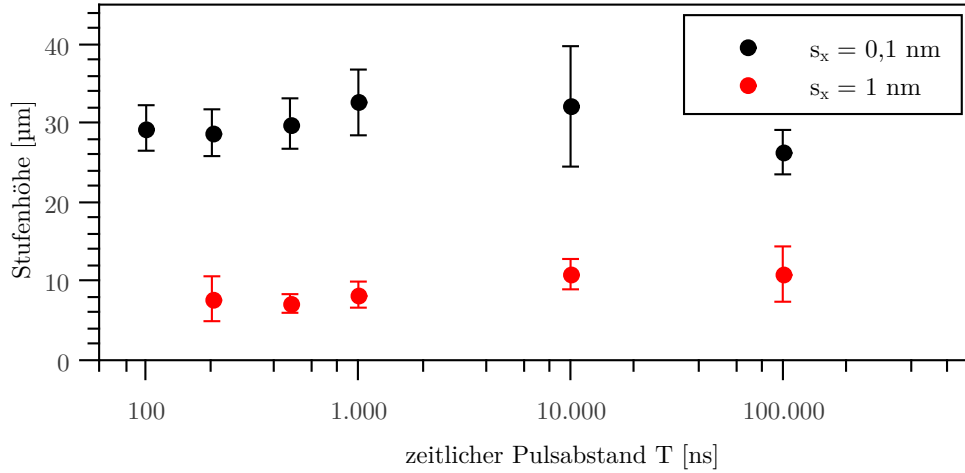
**Abbildung 4.6:** Stufenhöhe und Stufenbreite in Abhängigkeit des Linienabstands. Die Pulsenergie beträgt 100 nJ. Der Pulsabstand beträgt 0,1 nm. Die Hellfeldabbildungen zeigen die Draufsicht auf den erzeugten Strukturen. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 5 Messwiederholungen.

In Abbildung 4.6 ist zu sehen, dass bei 10 µm Linienabstand keine Beeinflussung danebenliegender Bahnen stattfindet. Die erzeugten stufenartigen Strukturen treten lediglich innerhalb einer Linie auf, wie sie in Abbildung 4.3 bereits dargestellt sind. Bei 5 µm Linienabstand tritt eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Linien auf. Die Stufenhöhe und Stufenbreite nimmt zu. Außerdem treten die stufenartigen Strukturen nicht nur innerhalb einer Linie auf, sondern haben eine Vorzugsrichtung schräg zur Fahrtrichtung des Tisches. Mit reduziertem Linienabstand nimmt die Stufenhöhe deutlich zu. Außerdem wird der Winkel zwischen der Vorzugsrichtung der stufenartigen Strukturen und der Fahrtrichtung des Tisches immer größer (zu sehen in der Hellfeldaufnahme für 2 µm Linienabstand in Abbildung 4.6). Die Stufenbreite nimmt ebenfalls mit abnehmendem Linienabstand zu. Bei 1 µm Linienabstand trat jedoch schon zunehmende Blasenbildung auf. Dies könnte die reduzierte Stufenbreite bei 1 µm erklären. Unter 1 µm Linienabstand wurden unregelmäßige Strukturen geschnitten. Eine vermehrte Blasenbildung fand statt, weswegen keine Stufenhöhe und Stufenbreite gemessen werden konnten.

Die Stufenhöhe bei der Erzeugung von planen Ebenen mit ungeeigneter Parameterwahl nimmt im Vergleich zur Erzeugung von Linien deutlich zu. Stufenhöhen von bis zu 70 µm können hierbei erzeugt werden.

#### Variation des zeitlichen Pulsabstands T

Die Untersuchung des zeitlichen Abstands der Laser-Pulse auf die Strukturhöhe sollte klären, ob für kommerzielle Laser-Systeme mit Repetitionsraten von



**Abbildung 4.7:** Stufenhöhe in Abhängigkeit des zeitlichen Pulsabstands  $T$  für zwei verschiedene räumliche Pulsabstände, bei 210 nJ in einer Tiefe von 300  $\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der ermittelten Stufenhöhe aus 10 Messwiederholungen.

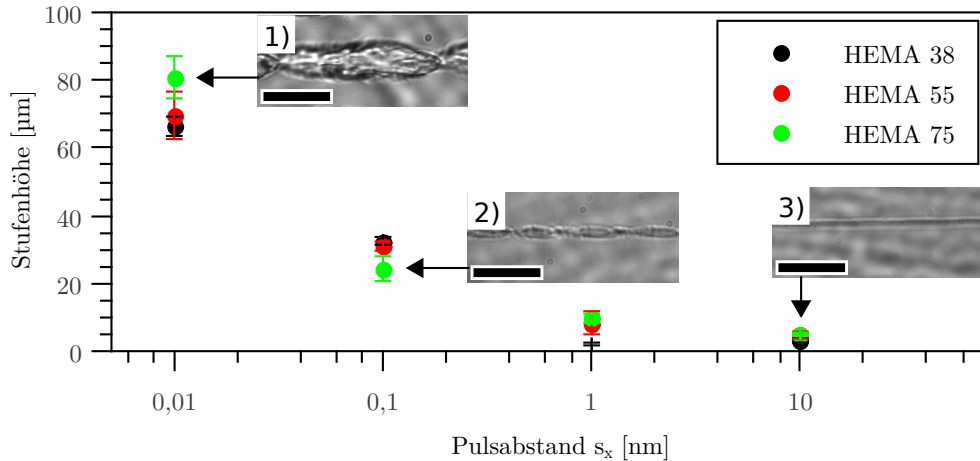
10 kHz bis 10 MHz ein Einfluss auf die Erzeugung stufenartiger Strukturen besteht. Eine Abhängigkeit vom zeitlichen Pulsabstand würde für eine thermische Wechselwirkung, entsprechend Nebenthese A sprechen. Durch Variation der Repetitionsrate und der Tischgeschwindigkeit konnte der räumliche Pulsabstand  $s_x$  konstant gehalten werden und zusätzlich der zeitliche Abstand der Laser-Pulse, die Periode  $T$  variiert werden. Dies wurde in HEMA38 für zwei verschiedene Pulsabstände, 0,1 nm und 1 nm (99,93 % Pulsüberlapp), in einer Tiefe von 300  $\mu\text{m}$  mit einer Pulsenergie von 210 nJ durchgeführt (siehe Abbildung 4.7). Die dargestellten Werte sind Mittelwerte von jeweils 10 erzeugten stufenartigen Strukturen im Material mit der zugehörigen Standardabweichung. Für Repetitionsraten von 10 kHz bis 10 MHz konnte keine Abhängigkeit der Höhe stufenartiger Strukturen von dem zeitlichen Abstand der Pulse festgestellt werden. Wenn die Ursache der stufenartigen Strukturen eine thermische Beeinflussung des Materials hinsichtlich der Änderung des Brechungsindex oder der Durchbruchschwelle ist, müsste ein Unterschied der Strukturhöhen mit Pulsabständen zwischen 100 ns und 100  $\mu\text{s}$  feststellbar sein, da dies die Zeitskalen für Wärmediffusion sind (siehe Abschnitt 6.1). Ein Einfluss aufgrund der Temperatur ist daher vorerst nicht wahrscheinlich, was entgegen Nebenthese A spricht. Eine Unabhängigkeit der stufenartigen Strukturen von dem zeitlichen Abstand der Pulse spricht für die Durchführung der bisherigen experimentellen Methode, bei der eine Variation räumlicher Pulsabstände durch eine Kombination der Tischgeschwindigkeit und der Repetitionsrate zwischen 10 kHz und 10 MHz erzeugt wurde. Somit sind die Ergebnisse

dieser Experimente (siehe Abschnitt 4.1.1) valide, da zum jetzigen Stand der Forschung ein Einfluss des zeitlichen Pulsabstands ausgeschlossen werden kann.

#### 4.1.2 Variation des Wassergehalts

Bisherige Experimente wurden mit HEMA38 durchgeführt, welches einen geringen Wassergehalt besitzt. Um eine Vergleichbarkeit der Modells substanz HEMA mit Gewebe gewährleisten zu können, wurde der Einfluss des Wassergehalts der Modells substanz auf die Stufenhöhe analysiert. Bei einer konstanten Pulsenergie von 210 nJ wurden Linien mit variablem räumlichen Pulsabstand in HEMA38, HEMA55 und HEMA75 appliziert (siehe Abbildung 4.8). Die dargestellten Werte sind Mittelwerte von jeweils 10 erzeugten stufenartigen Strukturen im Material mit der zugehörigen Standardabweichung.

In den vorherigen Experimenten wurden maximale Strukturhöhen von über 70  $\mu\text{m}$  in einer Tiefe von 70 bis 100  $\mu\text{m}$  Tiefe erzeugt. Um eine Strukturierung bis zur Oberfläche zu vermeiden, wurden die applizierten Strukturen der nachfolgenden Experimente in einer Tiefe von 300  $\mu\text{m}$  appliziert. Daher lassen sich die gemessenen Stufenhöhen der folgenden Experimente nicht direkt mit den vorherigen Experimenten vergleichen. Die Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Prozess- und Materialparameter auf die Erzeugung stufenartiger Strukturen, sind dennoch für die Wechselwirkung von fs-Lasern mit Hydrogelen übertragbar. Die Abhängigkeit der Höhe stufenartiger Strukturen von der Tiefe der Appli-



**Abbildung 4.8:** Stufenhöhe in Abhängigkeit des räumlichen Pulsabstands für HEMA mit verschiedenem Wassergehalt bei 210 nJ Pulsenergie in einer Tiefe von 300  $\mu\text{m}$ . Die Hellfeldaufnahmen 1, 2 und 3 zeigen erzeugte Strukturen in der Draufsicht für die zugehörigen Pulsabstände. Die Balkenlänge beträgt 50  $\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der ermittelten Stufenhöhe aus 10 Messwiederholungen.

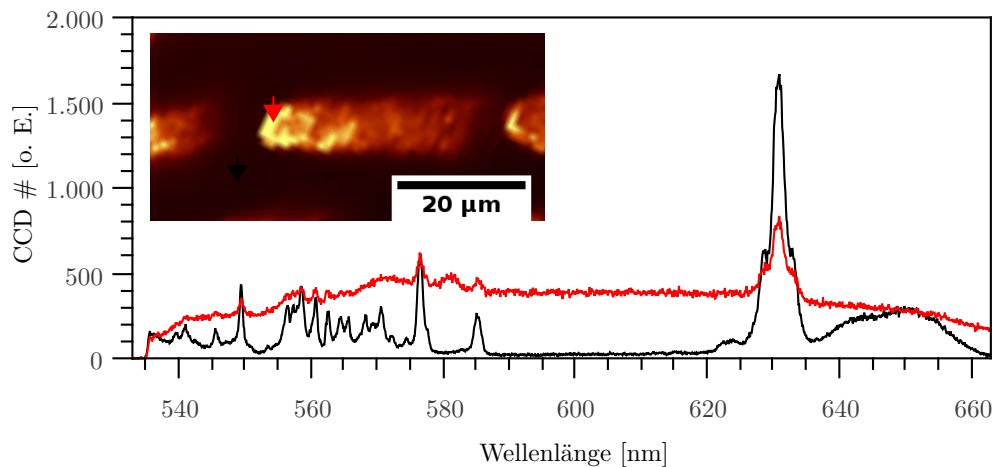
kation wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Entsprechend der vorherigen Erkenntnis aus Abschnitt 4.1.1 nimmt mit kleiner werdendem räumlichen Pulsabstand die Höhe der stufenartigen Struktur zu. Eine Abhängigkeit vom Wassergehalt kann bei den verwendeten Pulsabständen von 0,01 nm bis 10 nm nicht festgestellt werden. Somit kann vorerst davon ausgegangen werden, dass bei der Verwendung von Hydrogelen mit variablem Wassergehalt eine Vergleichbarkeit zu Augengewebe mit einem Wassergehalt von 65 % bis 77 % gegeben ist.

## 4.2 Raman-mikroskopische Analyse stufenartiger Strukturen

Die Hauptthese 2 sowie die Nebenthese C und D aus Abschnitt 2.2 sagen aus, dass aufgrund des Laser-Einflusses eine chemische Änderung des Materials auftritt, welche zur Folge hat, dass die Durchbruchschwelle reduziert wird. Um die Thesen zu belegen, wurde HEMA38 einen Tag nach der Laser-Strukturierung mit einem konfokalen Raman-Mikroskop (CRM200, WITec GmbH, Deutschland) des Hannoverschen Zentrums für optische Technologien (HOT) analysiert [71, 72]. Es wurden zwei unterschiedliche Laser-Parameter appliziert. HEMA besteht aus der Verbindung Dihydroxyethylmethacrylat ( $C_6H_{10}O_3$ ) und besitzt eine OH-Gruppe sowie eine  $C = C$ - und eine  $C = O$ -Bindung, welche charakteristische Schwingungszustände aufweisen.

Der Laser wurde mit einer Pulsenergie von 200 nJ auf eine Tiefe von 70  $\mu\text{m}$  unter die Oberfläche fokussiert. Der Pulsabstand  $s_x$  wurde von 600 nm zu 0,1 nm variiert. Somit wurde jeweils eine Probe aus dem in Abbildung 4.3 definierten Regime 2 und Regime 3 analysiert. Die Proben wurden mit einem Objektiv (CFI Fluor 60x, NA 1.0, Nikon Corp., Japan) abgebildet. In Abbildung 4.9 ist die Raman-mikroskopische Aufnahme einer stufenartigen Struktur zu sehen, welche mit 0,1 nm Pulsabstand erzeugt wurde. Entsprechende Raman-Spektren der mit Pfeilen markierten Orte sind in der rechten Abbildung dargestellt. In Schwarz ist das markante Raman-Spektrum von unbearbeitetem HEMA38 dargestellt. Die Spitzen stehen für charakteristische Eigenschwingungen der Moleküle. Die Spitze bei 576 nm (1460 rel.  $\text{cm}^{-1}$ ) steht für  $C - H$  Biegungen. Der spektral breite und intensive Bereich zwischen 628 - 633 nm (2890 - 3000 rel.  $\text{cm}^{-1}$ ) wurde als  $C - H$  Dehnung identifiziert [132]. Die Spitze bei 585 nm (1706 rel.  $\text{cm}^{-1}$ ) kann für  $C = O$  Dehnung stehen. Dies sind alles Spitzen, welche auch in den Polymeren Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyethylenterephthalat (PET) vorkommen.

Das Raman-Spektrum einer stufenartigen Struktur ist in Abbildung 4.9 in rot dargestellt. Es zeigt ein deutlich breiteres Spektrum. Die relative Amplitude der charakteristischen Spitzen ist reduziert. Einzelne Spitzen sind nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden. Das Material wurde chemisch derart dissozi-

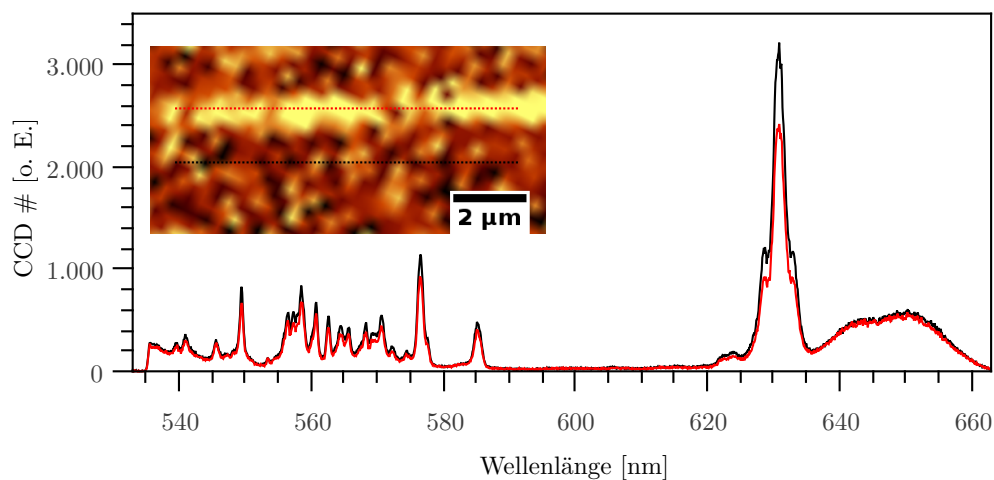


**Abbildung 4.9:** Raman-Mikroskopische Aufnahme von Laser-strukturiertem HEMA38. In der Abbildung ist der Mittelwert der spektralen Intensitätswerte dargestellt. Zu erkennen ist eine stufenartige Struktur in der Draufsicht, welche mit  $s_x = 0,1 \text{ nm}$  und  $E = 200 \text{ nJ}$  appliziert wurde. Das Diagramm zeigt das Raman-Spektrum der mit Pfeilen markierten Orten.

iert, dass viele Eigenschwingungsformen angeregt werden und die Häufigkeit von markanten Schwingungen relativ zurückgeht. Das breite Fluoreszenzsignal lässt sich mit einer Dissoziation der Polymere in Monomere und fluoreszierende polyzyklische Aromate erklären [29]. Eventuell könnte man vermuten, dass zwischen 580 und 583 nm ( $1560 - 1650 \text{ rel. cm}^{-1}$ ) im roten Kurvenverlauf zusätzliche Spitzen zu sehen sind, welche im schwarzen Kurvenverlauf nicht auftreten. In der Literatur werden diese Spitzen mit  $C = C$  Dehnungen erklärt [132, 29]. Eine Kohlenstoffdoppelbindung ist in der Grundform von HEMA bereits enthalten. Eventuell wurde das Polymer Laser-induziert getrennt und nun kann eine Dehnung der Kohlenstoffdoppelbindung erst ausreichend häufig auftreten.

Dies ließe sich mit der Erzeugung neuer Molekülgruppen aus dem Polymer erklären. Inwieweit dies jedoch einen Einfluss auf eine Reduktion der Schwelle zum optischen Durchbruch hat, lässt sich nicht klären.

In Abbildung 4.10 ist eine Aufnahme einer applizierten Linie dargestellt, welche mit 600 nm Pulsabstand erzeugt wurde. Stufenartige Strukturen traten bei diesen Parametern noch nicht auf. Das Raman-Spektrum zeigt erneut in Schwarz einen unbearbeiteten Bereich, welcher erneut markante Spitzen aufweist. Das Raman-Spektrum der applizierten Linie weist den gleichen Kurvenverlauf auf. Jedoch sind die relativen Intensitätswerte leicht geringer als beim unbearbeiteten Bereich. Dies spricht dafür, dass eine Dissoziation und Neubildung von anderen Polymeren noch nicht in ausreichender Form stattgefunden hat, als dass



**Abbildung 4.10:** Raman-Mikroskopische Aufnahme von Laser-strukturiertem HEMA38. In der Abbildung ist der Mittelwert der spektralen Intensitätswerte in der Draufsicht dargestellt. Die rot gepunktete Linie markiert den Bereich einer mit dem Laser geschnittenen Linie, welche mit  $s_x = 600$  nm und  $E = 200$  nJ appliziert wurde. Das Diagramm zeigt den Mittelwert der Spektren aus den Orten der roten und schwarzen gepunkteten Linien.

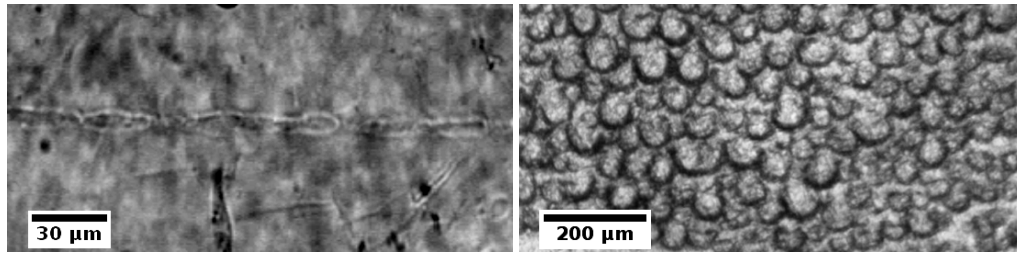
es mit dem Mikroskop aufgelöst werden konnte. Ein Signal um die 580 nm, wie in Abbildung 4.9 zu sehen ist, wurde hier ebenfalls nicht festgestellt. Die spektral breite Abnahme der relativen Intensität deutet darauf hin, dass sich lediglich die Dichte des vorliegenden Polymers reduziert hat. Eine Verdichtung um den Bereich der Linie konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Änderung unterhalb der lateralen Auflösungsgrenze des Systems von  $0,56$   $\mu\text{m}$  liegt.

### 4.3 Qualitative Analyse des Effekts in biologischem Gewebe

#### Analyse des Effekts in Kornea

Die Schweinekornea wurde vom Augapfel ektomiert und wie HEMA auf einen Objektträger in einer Wasserkammer platziert. Es wurden Linien und Flächen in Kornea appliziert. Hierbei wurden Pulsenergien von 24 - 200 nJ verwendet. Die Pulsabstände wurden von 0,05 - 5 nm und die Linienabstände von 1 - 4  $\mu\text{m}$  variiert.

Es wurde versucht, das bearbeitete Gewebe mit einer Rasierklinge oder Klingemikrokeratom aufzutrennen, so dass Stufenhöhen von der Seite analysiert werden konnten. Dies war jedoch nicht erfolgreich, da keine plane Schnittkante erzeugt wurde und die Laser-applizierten Bereiche nicht wieder auffindbar waren. Die erzeugten Strukturen waren daher in der Seitenansicht nicht messbar.



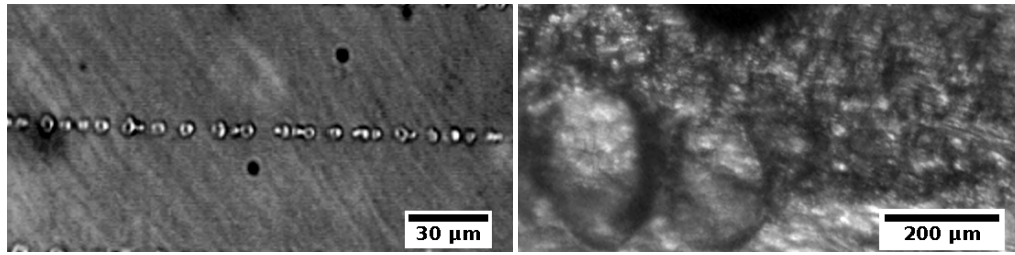
**Abbildung 4.11:** Hellfeldaufnahme einer fs-Laser-applizierten Linien (links) mit 200 nJ Pulsenergie und 5 nm Pulsabstand sowie einer planen Fläche (rechts) mit 34 nJ Pulsenergie, 0,1 nm Pulsabstand und 2 µm Linienabstand in Schweinekornea in der Draufsicht.

Zur Darstellung des möglichen Auftretens des stufenartigen Effekts werden hier nachfolgend die Hellfeldaufnahmen der Draufsicht auf applizierten planen Flächen und Linien aufgeführt (siehe Abbildung 4.11). Es wird lediglich eine qualitative Analyse durchgeführt. Ein quantitatives Vermessen der Strukturen wie im vorherigen Abschnitt war nicht möglich. Das Auftreten stufenartiger Strukturen konnte nicht mit Gewissheit bestätigt werden.

In Abb. 4.11 links ist eine Linie in 70 µm Tiefe, welche mit 200 nJ Pulsenergie und 5 nm Pulsabstand  $s_x$  appliziert wurde, dargestellt. Diese Parameter haben in HEMA75 zu dem Auftreten der stufenartigen Strukturen geführt. Die Draufsicht der Struktur in Kornea (Abbildung 4.11 links) hat Ähnlichkeiten mit der dargestellten Struktur in HEMA75 (Abbildung 4.8, 2). Auch die Bearbeitung von Flächen in Kornea zeigt Ähnlichkeiten mit dem Verhalten in HEMA38. In Abbildung 4.11 rechts ist eine applizierte Fläche, welche mit 34 nJ Pulsenergie, 2 µm Linienabstand  $s_y$  und 0,1 nm Pulsabstand  $s_x$  erzeugt wurde. Es trat eine vermehrte Blasenbildung auf. Die dargestellte Aufnahme wurde einen Tag nach der Laser-Bearbeitung aufgenommen. Es gibt eine Ähnlichkeit zu der Hellfeldaufnahme 2 in Abbildung 4.6. Jedoch ist es ebenfalls wahrscheinlich, dass die dargestellten Strukturen Ränder der erzeugten Gasblasen sind. Eine axiale Höhe der Struktur liegt dann aufgrund des ausgebildeten Blasenradius vor. Dies hat jedoch nichts mit der Ausprägung der stufenartigen Strukturen zu tun, welche in dieser Arbeit untersucht werden. Für noch kleinere Puls- und Linienabstände trat eine verstärkte Blasenbildung auf, was eine Auswertung der Proben unmöglich machte.

#### Analyse des Effekts in Augenlinse

Die Augenlinse wurde vom Schwein ähnlich wie bei der Kornea ektomiert. Es wurden erneut Linien und plane Flächen mit dem fs-Laser appliziert. Der Parameterraum betrug 24 - 125 nJ Pulsenergie, 0,05 - 10 nm Pulsabstand  $s_x$  und



**Abbildung 4.12:** Hellfeldaufnahme einer fs-Laser-applizierten Linie (links) mit 125 nJ Pulsenergie und 0,5 nm Pulsabstand und planen Fläche (rechts) mit 34 nJ Pulsenergie, 0,1 nm Pulsabstand und 1 µm Linienabstand in Schweinelinse in der Draufsicht.

1 - 4 µm Linienabstand  $s_y$ . Ein Auftrennen der Schweinelinse und Messen von Stufenhöhe und Stufenbreite aus der Seitenansicht war erneut nicht möglich. In Abbildung 4.12 sind daher lediglich repräsentative Hellfeldaufnahmen der Draufsicht dargestellt. Die linke Darstellung in Abbildung 4.12 zeigt eine Linie, welche mit 125 nJ und 0,5 nm Pulsabstand  $s_x$  erzeugt wurde. Die rundlichen Strukturen sind Akkumulationen aufgrund mehrerer Pulse. Eine mögliche Stufenbildung, wie in HEMA (Abbildung 4.3, 4) könnte vorliegen. Eine andere Erklärung wäre jedoch, dass diese rundlichen Strukturen erneut Überreste von Glasblasen sind.

Die Erzeugung von Flächen in Schweinelinse führte, wie bei Kornea zu einer vermehrten Blasenbildung. Die rechte Darstellung aus Abbildung 4.12 zeigt die Bearbeitung der Schweinelinse nach einem Tag. Die Parameter waren 34 nJ Pulsenergie, 1 µm Linienabstand  $s_y$  und 0,1 nm Pulsabstand  $s_x$ . Die starke Blasenbildung trat bei den meisten Prozessparametern zum Schneiden von Flächen auf. Auch nach einem Tag konnte den Aufnahmen der Flächen kein erkennbares Indiz zu dem Vorhandensein der stufenartigen Strukturen zugeordnet werden.

#### 4.4 Diskussion

Stufenartige Strukturen können im Gewebe-Phantommodell HEMA erzeugt werden. In Abhängigkeit des räumlichen Pulsabstands lassen sich beim Schneiden von Linien drei Regime feststellen (siehe Abbildung 4.3). Im ersten Regime, mit Pulsabständen größer als 0,6 µm (59 % Pulsüberlapp), können Linien ohne Stufenhöhe erzeugt werden. Im zweiten Regime, zwischen 50 nm (97 % Pulsüberlapp) und 0,6 µm Pulsabstand, tritt eine wellenartige Struktur mit 4 µm Stufenhöhe auf. Im dritten Regime, bei Pulsabständen unter 50 nm, bilden sich stufenartige Strukturen mit Stufenhöhen von bis zu 40 µm. Im dritten Regime ist zudem ein gaußförmiger Anstieg von Stufenhöhe und Stufenbreite in Abhängigkeit des räumlichen Pulsabstands zu erkennen (siehe Abbildung 4.4). Stufenhöhe und Stufenbreite verhalten sich direkt proportional zueinander. Der räumliche Puls-



abstand hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Erzeugung der stufenartigen Strukturen. Für eine NA von 0,6 findet bei einem Pulsabstand aus Regime 1, also größer als 0,6  $\mu\text{m}$  keine stufenartige Strukturbildung statt. Wenn der räumliche Pulsabstand aus Regime 3 verwendet wird, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Stufenhöhe und der verwendeten Pulsenergie (siehe Abbildung 4.5).

Des Weiteren zeigt sich bei der Erzeugung von planen Flächen unter Verwendung von räumlichen Pulsabständen aus Regime 3, dass die Stufenhöhe durch Applikation mehrerer Linien mit einem Linienabstand unter 5  $\mu\text{m}$  noch vergrößert wird (siehe Abbildung 4.6). Eine Reduktion des Linienabstands geht mit einer Zunahme der Stufenhöhe einher. Stufenhöhen von bis zu 70  $\mu\text{m}$  können bei Flächen erzeugt werden. Eine applizierte Linie mit verwendetem Pulsabstand aus Regime 3 verändert demnach das umliegende Material in einem Radius von 5  $\mu\text{m}$  ausreichend, um eine Wechselwirkung der Linien untereinander zu erzeugen. Das ist dahingehend interessant, da beim Schneiden von einzelnen Linien eine Wechselwirkung innerhalb der Linie erst bei einem Pulsabstand unter 0,6  $\mu\text{m}$  auftritt. Der zeitliche Abstand der Pulse innerhalb einer Linie beträgt lediglich 100 ns, wobei der zeitliche Abstand der Applikation benachbarter Linien mehrerer hundert Millisekunden oder Sekunden beträgt. Die Ursache dieser unterschiedlichen Wechselwirkungsgrößen kann in der Wärmeleitfähigkeit (Nebenthese A) oder des Stoffausgleichs aufgrund von Diffusion (Nebenthese D) liegen (siehe Kapitel 6).

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es keinen Einfluss des zeitlichen Pulsabstands auf die Stufenhöhe für Repetitionsraten zwischen 10 kHz und 10 MHz gibt (siehe Abbildung 4.7). Dies spricht gegen eine temperaturbedingte Materialbeeinflussung, welche durch Wärmediffusion räumlich und zeitlich einen unterschiedlichen Effekt auf die Höhe der stufenartigen Strukturen entsprechend Nebenthese A haben sollte.

Die Raman-mikroskopische Analyse der stufenartigen Strukturen in HEMA38 zeigt eine Dissoziation der Polymermoleküle. Ding et al. [29] und Schmidt et al. [132] haben gezeigt, dass eine Raman-Resonanzschwingung zwischen 628 - 633 nm (2890 - 3000  $\text{rel. cm}^{-1}$ ) aufgrund der Dehnung von Kohlenstoffdoppelbindungen erzeugt wird. Dieser Schwingungszustand konnte auch im Raman-Spektrum der stufenartigen Strukturen gezeigt werden (siehe Abbildung 4.9). Der Laserstrukturierte Bereich zeigt ebenfalls ein spektral breites Fluoreszenzsignal. Diese Fluoreszenz begründet sich laut Ding et al. [29] aus einer Dissoziation der Polymere in Monomere und polyzyklische Aromate. Dies spricht dafür, dass kleinere Moleküle aus den ursprünglichen Molekülen dissoziiert werden. Die Erzeugung neuer und kleinerer Moleküle kann eine Reduktion der Schwellintensität zum optischen Durchbruch bedingen. Dies spricht für die Hauptthese 2. Die Raman-

mikroskopische Analyse einer applizierten Linie mit höherem Pulsabstand ergab lediglich eine Reduktion der Dichte des Materials in der applizierten Linie, was für die Nebenthese B spricht (siehe Abbildung 4.10).

Die Erzeugung stufenartiger Strukturen in Augengewebe wie Kornea und Linse konnte nicht gezeigt werden. Dies lag womöglich an der Inhomogenität des Gewebes im Vergleich zu HEMA oder dass in Gewebe keine stufenartigen Strukturen entstehen. In der Draufsicht der applizierten Strukturen zeigten sich jedoch Indizien für die stufenartigen Strukturen (siehe Abbildung 4.11). Eine Analyse in der Seitenansicht war nicht möglich. Tinne [154] hat gezeigt, dass der Kavitationsblasenradius mit dem Wassergehalt in Gelatine zunimmt. Aufgrund des deutlich höheren Wassergehalts des Gewebes im Vergleich zu HEMA38 tritt in den Geweben daher eine größere Zerstörung aufgrund der Kavitationsblase auf (siehe Abschnitt 2.1.4). Dies war auch an deutlichen „Blasenteppichen“ nach dem Applizieren des Lasers zu sehen. Womöglich hat das Auftreten von deutlich größeren Kavitationsblasen in Kornea im Vergleich zu HEMA38 die Ausprägung stufenartiger Strukturen reduziert. Eine Untersuchung in HEMA mit variablem Wassergehalt von 38 %, 55 % und 75 % hat jedoch gezeigt, dass der Wassergehalt keinen Einfluss auf die Entstehung stufenartiger Strukturen hat (siehe Abbildung 4.8). Bei einem Vergleich der Aufnahmen in der Draufsicht applizierter Linien in Kornea und HEMA75 mit ähnlichen Parametern, welche stufenartige Strukturen erzeugen, zeigen sich große Ähnlichkeiten der Linien in der Draufsicht (siehe Abbildung 4.8 und 4.11). Dies spricht dafür, dass der Effekt in Kornea ebenfalls auftritt, jedoch nach dem Auftrennen der Kornea in der mikroskopischen Abbildung von der Seite die applizierten Strukturen nicht von dem inhomogenen Gewebe unterschieden werden konnten.

Es wird momentan davon ausgegangen, dass der Effekt in HEMA sowie in Gewebe wie Kornea auftritt. Für Linsengewebe war eine Analyse der Strukturen in der Seitenansicht ebenfalls nicht möglich. Eine Vergleichbarkeit der applizierten Linien in Linsengewebe und HEMA zeigt jedoch keine eindeutigen Übereinstimmungen (siehe Abbildung 4.8 und 4.12).

## 5 Quantitative Phasenmessung der Laser-Applikation

Um eine Brechungsindexänderung (Hauptthese 1) oder eine Änderung der Schwellintensität (Hauptthese 2) im Material orts aufgelöst und quantitativ zu messen, wurde die quantitative Phasenmessung mittels digitaler Holographie genutzt. Phasenänderungen  $\Delta\varphi$  können aufgrund eines Brechungsindexunterschieds, Änderungen der Topographie, der Temperatur, der Dichte oder unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung im Objekt auftreten. Die Phasenmessungen wurden nachträglich an bereits fs-Laser-induzierten Strukturen (siehe Abschnitt 5.1.1) und zeitlich aufgelöst, während der Laser-Applikation (siehe Abschnitt 5.1.2) durchgeführt. Hierzu wurde ein auf einem Michelson-Interferometer basierendes Holographie-System selbst entwickelt (siehe Abschnitt 3.4.1).

### 5.1 Quantitative Phasenmessung Laser-induzierter Strukturen

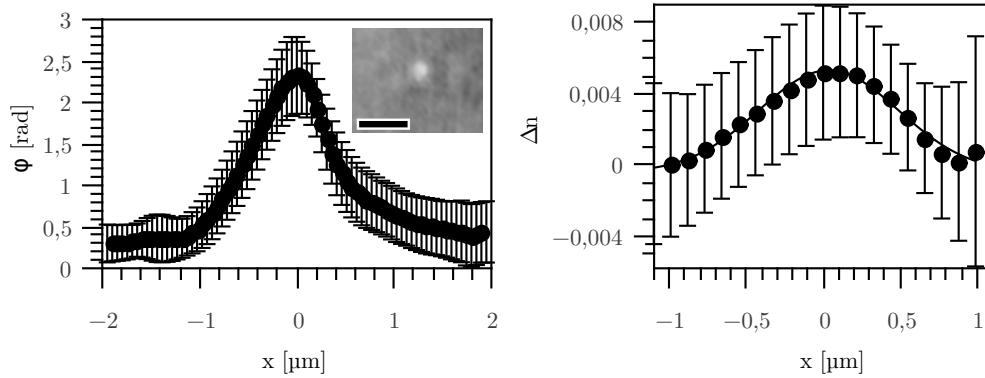
In den nachfolgenden Abschnitten werden die quantitativen phasenmikroskopischen Analysen Laser-induzierter Materialveränderungen vorgestellt. Anhand der Messung der räumlichen und zeitlichen Brechungsindexänderung mittels quantitativer Phasenmessung soll die Ursache für die Entstehung der stufenartigen Strukturen aus Kapitel 4 eruiert werden.

In Abschnitt 5.1.1 wird die langfristige Materialveränderung aufgrund der Applikation eines Laser-Pulses in HEMA38 untersucht. In Abschnitt 5.1.2 wird hingegen die zeitliche Materialveränderung während der Applikation eines Laser-Pulses in HEMA38, Wasser und Schweinelinse aufgeführt. Zudem wird eine Untersuchung der Materialveränderung mit sub-Pikosekunden-Genauigkeit in Abschnitt 5.1.3 vorgestellt. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der aufgestellten Thesen aus Abschnitt 2.2 und möglichen Ursachen aus Kapitel 2.1 diskutiert.

#### 5.1.1 Messung der räumlichen Phasenänderung

Um die langfristige Auswirkung der Photodisruption auf die Materialveränderung zu analysieren, wurde eine quantitative Phasenmessung an HEMA38 durchgeführt. Ein einzelner Laser-Puls mit 210 nJ Pulsenergie wurde 70  $\mu\text{m}$  unter die Oberfläche fokussiert. Der experimentelle Aufbau zur Applikation des fs-Lasers wurde in Abschnitt 3.2 bereits beschrieben. Eine numerische Apertur von 0,8 wurde zur Fokussierung des Laser-Pulses verwendet.

Die quantitative Phasenmessung einer Struktur in HEMA38 aufgrund der Fokussierung eines Einzelpulses wurde mit dem in Abbildung 3.2 dargestellten Michelson-Interferometer durchgeführt. Die Messung erfolgte einige Minuten bis

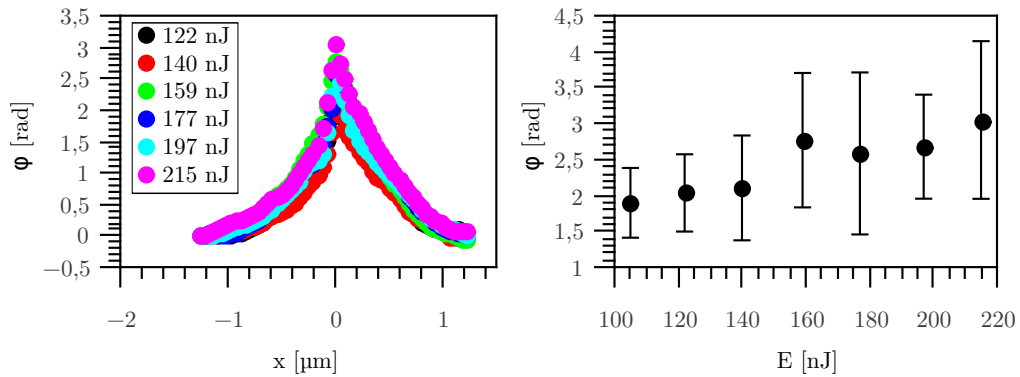


**Abbildung 5.1:** Räumliche Phasen- und Brechungsindexverteilung in HEMA38 aufgrund der Applikation eines fs-Laser-Pulses mit 210 nJ Pulsenergie sowie eine repräsentative räumliche Phasenverteilung als Grauwertdarstellung. Die Balkenlänge beträgt 3  $\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 31 gemessenen Strukturen.

Stunden nach der Laser-Applikation. Zur Abbildung wurde ein 100-fach Objektiv (N-Achroplan, 100x 1.25Oil, 420990, Carl Zeiss AG, Deutschland) verwendet. Die quantitative Phasenmessung erfolgte in axialer Richtung zum vorher fokussierten Laser-Strahl. Die resultierende räumliche Phasenverteilung  $\varphi(x, y)$  ist in der Grauwertdarstellung in Abbildung 5.1 links zu sehen. Der Graph links zeigt den Mittelwert von 31 applizierten Strukturen in HEMA38. Die Messwerte entstehen durch einen Profilschnitt durch das Zentrum der Einzelstrukturen. Um die integrierte Brechungsindexänderung  $\Delta n(x)$  des Materials zu erhalten, wird Gleichung (25) verwendet, wobei die Dicke  $D(x)$  durch seitliches Vermessen von 31 Strukturen eruiert wird. Die mittlere Dicke der Struktur im Zentrum beträgt  $11,2 \pm 0,6 \mu\text{m}$ . Die daraus resultierende gemittelte Brechungsindexverteilung aufgrund eines applizierten Laser-Pulses in HEMA38 ist in Abbildung 5.1 rechts dargestellt. Die maximale Brechungsindexänderung beträgt  $0,005 \pm 0,003$ .

Es ist wichtig zu erwähnen, dass dies lediglich ein integrierter Wert für die Brechungsindexänderung des Materials ist, da die Vereinfachung getroffen wurde  $n(x, y) = n(x, y, z)$ . Eine realistischere Brechungsindexverteilung müsste durch ein tomographisches Messverfahren durchgeführt werden. Alternativ könnte der Messaufbau variiert werden, so dass eine Phasenmessung von der Seite durchgeführt wird. Für die folgenden Abschnitte wird auf die Darstellung der Brechungsindexverteilung weitestgehend verzichtet, da sie lediglich ein Analogon zu der gemessenen Phasenverteilung ist.

Von entscheidender Bedeutung ist, dass die in Abbildung 5.1 dargestellte Brechungsindexänderung aufgrund eines einzelnen fokussierten Laser-Pulses in HEMA38 nach mehreren Minuten bis Stunden eine positive Änderung zeigt.



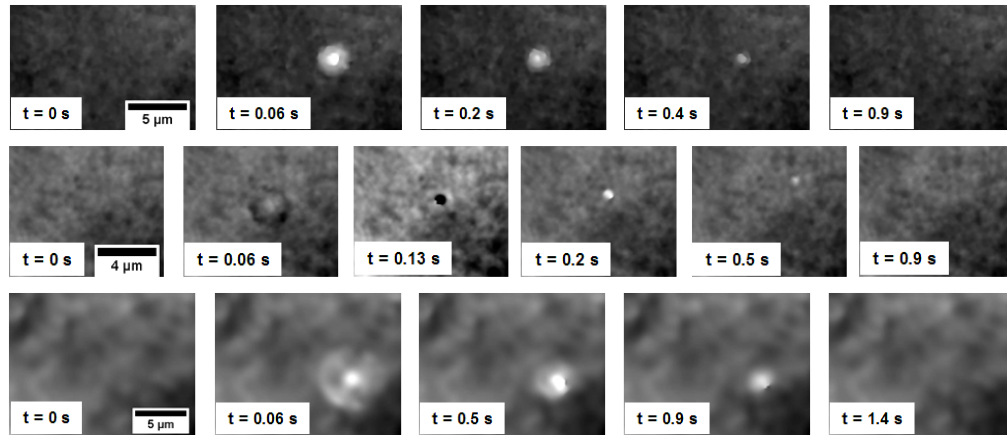
**Abbildung 5.2:** Räumliche Phasenverteilung (links) und maximaler Phasenversatz (rechts) in HEMA38 aufgrund der Applikation eines fs-Laser-Pulses für verschiedene Pulsenergien. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 25 gemessenen Strukturen. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Fehlerbalken in der linken Abbildung entfernt.

Dies stützt die Hauptthese 1 aus Abschnitt 2.2. Die Ursache dieser Brechungsindexänderung kann jedoch vielfältig sein. In Abschnitt 5.2 wird näher darauf eingegangen.

In weiteren Experimenten wurde die räumliche Phasenverteilung für verschiedene applizierte Pulsenergien gemessen. Dies ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Erstellung der Brechungsindexverteilung wie in Abbildung 5.1 wurde nicht durchgeführt. Die dargestellten Messwerte sind Mittelwerte von jeweils 25 Strukturen pro Pulsenergie. Die Standardabweichung beträgt teilweise bis zu 30 % des Messwerts und wurde aus Gründen der Darstellung in der linken Abbildung nicht mit aufgeführt. Dieser vergleichsweise hohe Wert zeigt, dass keine hohe Reproduzierbarkeit der Wechselwirkung von Einzelpulsen mit dem Material vorliegt. Ein Anstieg der Phasenänderung im Zentrum der Strukturen mit zunehmender applizierter Pulsenergie ist im rechten Bild von Abbildung 5.2 dargestellt. Dies verdeutlicht analog zu der in Abbildung 4.5 aus Abschnitt 4.1.1 aufgeführten Darstellung, dass mit zunehmender Pulsenergie die Materialmodifikation zunimmt und eine mögliche Beeinflussung des Materials auf die Fokussierung (Hauptthese 1) oder den Ort der Durchbruchschwelle (Hauptthese 2) verstärkt wird.

### 5.1.2 Messung der zeitlichen Phasenänderung

Die Ergebnisse im vorherigen Abschnitt beziehen sich lediglich auf langfristige Materialmodifikationen nach einigen Minuten bis Stunden. Um die zeitliche Dynamik der Phasenänderung aufgrund der Applikation eines fokussierten Pulses abzubilden, wurde der experimentelle Aufbau aus Abbildung 3.2 mit imple-



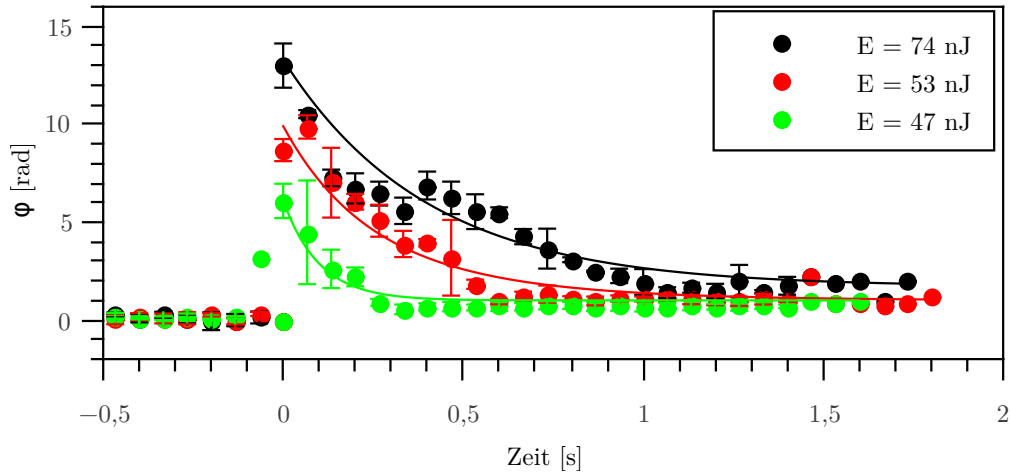
**Abbildung 5.3:** Phasenverteilung in Grauwerten zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Fokussierung eines Einzelpulses in HEMA38 mit 53 nJ (oben), Wasser mit 90 nJ (mitte) und Augenlinse vom Schwein mit 51 nJ (unten).

mentiertem fs-Laser verwendet. Die Applikation des Laser-Pulses erfolgte hierbei durch das selbe Objektiv (Achromplan IR, 40x 0.8W, 440095, Carl Zeiss AG, Deutschland), wie die Bildgebung für das Michelson-Interferometer. Die Aufnahmezeit der Kamera betrug 15 Bilder pro Sekunde.

Phasenmessungen wurden an drei verschiedenen Materialien HEMA38, destilliertem Wasser und Augenlinse vom Schwein durchgeführt. Der fs-Laser-Puls wurde jeweils 50 µm unter die Oberfläche des Materials appliziert. Die im Material maximal applizierte Pulsenergie betrug 90 nJ. Zudem wurde die Energie variiert, um auch die zeitliche Dynamik in Abhängigkeit der Pulsenergie zu untersuchen. Abbildung 5.3 zeigt die rekonstruierten Phasenwerte in Graustufen für HEMA38 (oben), Wasser (mitte) und Schweinelinse (unten) zu verschiedenen Zeitpunkten. Das jeweils erste Bild zeigt das Material vor der Laser-Applikation. Eine größere Phasenverzögerung ist mit helleren Graustufen dargestellt. Die quantitativen Phasenwerte finden sich in den Abbildungen 5.4 - 5.6. Die Skalen dieser Abbildungen sind konstant, um die Vergleichbarkeit der Messwerte direkt darzustellen. Die quantitativen Werte sind Mittelwerte von 1 bis 3 verschiedenen Messungen.

### HEMA38

In HEMA38 wurden Pulsenergien zwischen 35 und 74 nJ appliziert. Unter 47 nJ war kein Effekt messbar. In Abbildung 5.3 oben ist innerhalb des ersten Bildes nach der Laser-Applikation ein sphärischer Anstieg der Phasenwerte mit einer lateralen Ausdehnung von ca. 3 µm festzustellen. Innerhalb der nächsten Millisekunden sinkt die Amplitude und Ausdehnung der positiven Phasenwer-

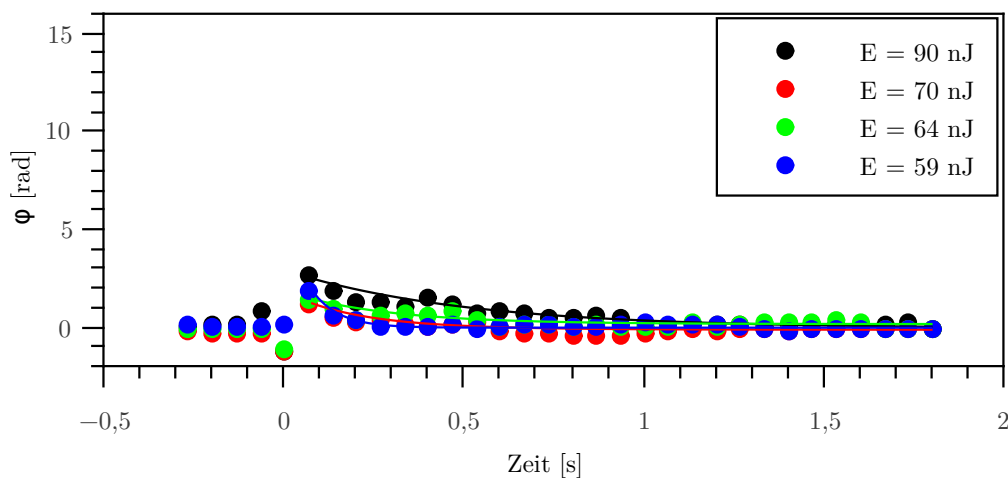


**Abbildung 5.4:** Zeitlicher Verlauf des Phasenwerts im Zentrum der erzeugten Struktur für HEMA38 für verschiedene Pulsenergien. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 3 Messwiederholungen.

te. Nach einer Sekunde ist lediglich eine schwache, persistente Materialveränderung in der Größenordnung, wie sie in Abschnitt 5.1.1 bereits gemessen wurde, nachweisbar. In Abbildung 5.4 ist das zeitliche Abklingen der Phasenwerte im Zentrum der Struktur für verschiedene Pulsenergien dargestellt. Die Amplitude der Phasenwerte korreliert mit der Pulsenergie. Ein exponentieller Abfall der Phasenwerte mit der Zeit ist zudem feststellbar.

### Wasser

In Wasser wurde eine variable Pulsenergie zwischen 25 und 90 nJ appliziert. Unter 50 nJ konnte kein Effekt gemessen werden. Im ersten Bild nach der Laser-Applikation konnte eine leichte Zunahme der Phasenwerte im Zentrum mit einer ringartigen Abnahme der Phasenwerte darum gemessen werden (siehe Abbildung 5.3 mittlere Reihe 2. Bild). Diese ringartige Abnahme der Phasenwerte kann die Kavitationsblase darstellen. Das darauf folgende Bild zeigt eine deutliche Abnahme der Phasenwerte im Vergleich zur Umgebung (Bild 3 in der Mitte von Abbildung 5.3). Diese Abnahme der Phasenwerte stellt eine Region mit deutlich geringerem Brechungsindex dar. Höchstwahrscheinlich zeigt sich hierbei die nach der Kavitation zurückbleibende Gasblase. Diese Phasenabnahme ist lediglich in Wasser und nicht bei den anderen Materialien zu beobachten. Diese Anomalie wurde ebenfalls für verschiedene Pulsenergien gemessen, wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Die Gasblase löst sich in der wässrigen Umgebung innerhalb von 67 ms auf. In den folgenden Phasenaufnahmen in Abbildung 5.3 ist jedoch eine positive Phasenänderung im Zentrum der Struktur zu sehen. Dies spricht womöglich für



**Abbildung 5.5:** Eine Messung des zeitlichen Verlaufs des Phasenwerts im Zentrum der erzeugten Struktur für Wasser für verschiedene Pulsenergien.

eine veränderte chemische Zusammensetzung oder der Dichte des Wassers. Nach einigen Sekunden gleicht sich diese Materialveränderung der Umgebung an. Die Amplitude der Phasenänderung ist in Wasser deutlich geringer, als in HEMA38 oder Augenlinse, was auch in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Dennoch lässt sich ein exponentieller Abfall der Phasenänderung mit der Zeit feststellen. Außerdem ist die Amplitude der Phasenwerte erneut abhängig von der applizierten Pulsenergie.

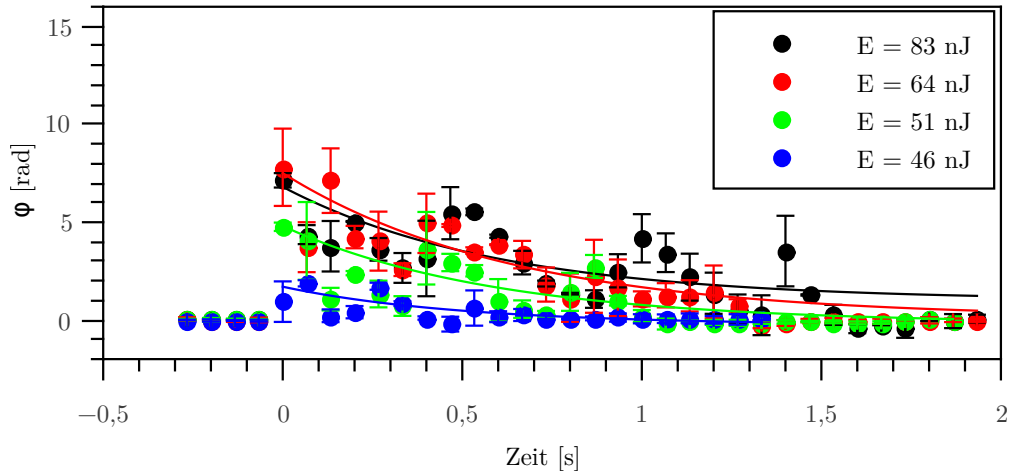
### Schweinelinse

Die Änderung der Phasenwerte in Schweinelinse zeigt mehr Ähnlichkeit mit HEMA38 als mit Wasser. Pulsenergien zwischen 25 und 83 nJ wurden verwendet, wobei unter 38 nJ kein Effekt messbar war. In Abbildung 5.3 und 5.6 ist innerhalb der ersten Bilder eine hohe Amplitude der Phasenwerte messbar und erneut zeigt sich ein exponentieller Abfall der Phasenwerte mit der Zeit. Nach einer Sekunde findet eine vollständige Relaxation des Linsengewebes statt, wobei keine dauerhafte Materialveränderung danach messbar ist.

Zu erwähnen ist, dass im Vergleich zu HEMA38 Linsengewebe ein deutlich inhomogeneres Gewebe ist. Dies äußert sich ebenfalls in einem Anstieg des Rauschens für die gemessenen Phasenwerte. Daher ist es denkbar, dass aufgrund des höheren Rauschens keine persistente Materialveränderung in Schweinelinse messbar ist. Ein exponentieller Abfall der Phasenwerte ist in Abbildung 5.6 ebenso festzustellen. Jedoch ist die Ausprägung nicht so dominant wie bei HEMA38.

Alle Materialien zeigen einen exponentiellen Abfall der Phasenwerte. Die Amplitude der Phasenwerte ist jedoch unterschiedlich. Eine Abhängigkeit der Phasenänderung vom Wassergehalt kann vermutet werden. HEMA38, mit lediglich





**Abbildung 5.6:** Zeitlicher Verlauf des Phasenwerts im Zentrum der erzeugten Struktur in Augenlinse vom Schwein für verschiedene Pulsenergien. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 3 Messwiederholungen.

einem Wasseranteil von 38 %, zeigt die größte Phasenänderung mit 13 rad bei 74 nJ Pulsenergie. Destilliertes Wasser zeigt die geringste Phasenänderung mit lediglich 3 rad bei 90 nJ Pulsenergie. In Schweinelinse, welche einen Wasseranteil von ca. 65 % [40, 148] besitzt, wird eine Phasenänderung von 7 - 8 rad für 64 oder 83 nJ gemessen.

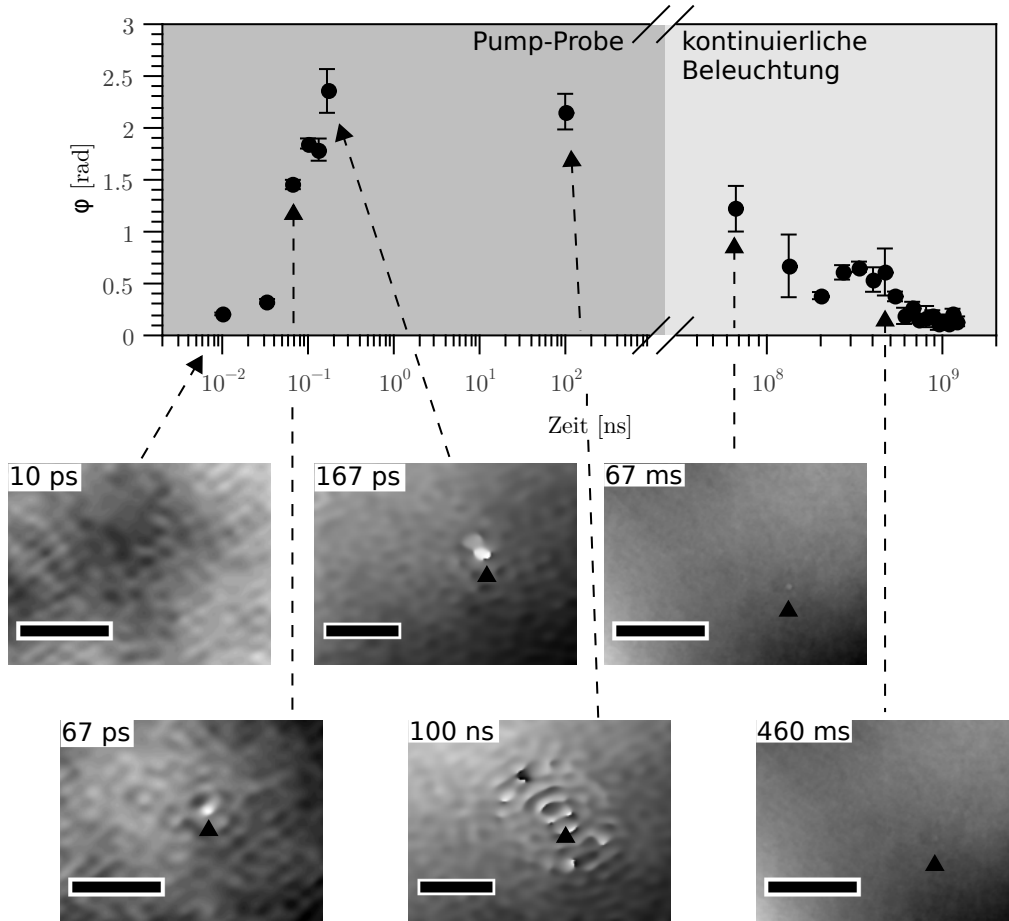
Dies führt zu der Vermutung, dass eine Materialmodifikation, welche eine Brechungsindexänderung hervorruft, durch Wasser reduziert wird. In der abschließenden Diskussion (Abschnitt 5.2) wird näher auf die möglichen Ursachen dieser gemessenen Phasenänderungen eingegangen.

### 5.1.3 Messung der zeitlichen Phasenänderung in einer Pump-Probe-Konfiguration

Entsprechend der in Abschnitt 2.2 aufgestellten Thesen wurden mögliche Ursachen der Materialveränderung dem Plasma, der Stoßwelle oder der Kavitationsblase zugeordnet. Da die drei Effekte unterschiedliche Zeitskalen von Pikosekunden für die Plasmarekombination, Nanosekunden der Stoßwellenausbreitung und Mikrosekunden der Kavitationsblasendynamik haben, kann durch das Messen der Phasenänderung mit hoher zeitlichen Genauigkeit im sub-ps-Bereich eine Zuordnung der Ursache zu einem der drei Effekte durchgeführt werden.

Dies wird durch eine quantitative Phasenmessung in einer Pump-Probe-Konfiguration durchgeführt. Entsprechend des veränderten Aufbaus (siehe Kasten 4.3 in Abbildung 3.2) wurde ein Teil des fs-Laser-Pulses frequenzverdoppelt und dient zur Beleuchtung des Michelson-Interferometers. Eine quantitative Phasen-

messung mit einer zeitlichen Auflösung der Pulsdauer von 350 fs war hiermit möglich. Eine Pulsenergie von 140 pJ des Probe-Pulses diente zur Abbildung der photodisruptiven Effekte im Medium. Durch die Verwendung einer Verzögerungseinheit konnte der Zeitpunkt der Betrachtung zwischen Pump- und Probe-Strahl bis zu 167 ps variiert werden. Zudem konnte unter Verwendung des Pulspickers eine Aufnahme um 100 ns versetzt aufgenommen werden. Um die Effekte im Medium für noch längere Zeitskalen von 67 Millisekunden (ms) bis 1,2 Sekunden darzustellen, wurde zudem die kontinuierliche Beleuchtung verwendet. Als Gewebemodell wurde in erster Näherung Wasser verwendet, wobei ein einzelner Puls



**Abbildung 5.7:** Messung im Zentrum der Laser-induzierten Phasenänderung in Wasser zu verschiedenen Zeitpunkten von 10 ps bis 1,2 s nach der Fokussierung eines Pulses mit 66 nJ Pulsenergie und einer NA von 0,8. Die Bilder sind repräsentative Aufnahmen der Phasenverteilung  $\varphi(x, y)$ . Die Balkenlänge beträgt 10  $\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aus 3 (Pump-Probe) bis 45 (kontinuierliche Beleuchtung) Messwiederholungen

mit 66 nJ Pulsenergie in einer Tiefe von 50  $\mu\text{m}$  unter die Wasseroberfläche appliziert wurde. Die verwendete Pulsenergie ist knapp über der Durchbruchschwelle, welche bei der NA von 0,8 mit ca. 50 nJ ermittelt wurde.

Mit Hilfe der DHM konnten Phasenmessungen der Photodisruption in Wasser aufgenommen werden (siehe Abbildung 5.7). Der dargestellte Phasenwert  $\varphi$  ist die Differenz der Amplitude der Phase im Zentrum der Photodisruption im Vergleich zur Umgebung. Die Werte sind Mittelwerte von bis zu 45 Messungen. Den Phasenwerten sind in der Abbildung repräsentativ Aufnahmen der Phasenänderung beigelegt. Das Zentrum der Photodisruption ist jeweils mit einem schwarzen Pfeil markiert. Die ersten gemessenen Phasenaufnahmen bei 10 ps und 33 ps zeigen lediglich Rauschen, da die Durchbruchschwelle noch nicht erreicht ist. Zwischen den Aufnahmen bei 33 ps und 67 ps wird die Durchbruchschwelle erreicht, welche die Photodisruption initiiert. Dies ist mit einem Anstieg der Phasenänderung auf  $1,46 \pm 0,04$  rad bei 67 ps verbunden. Der Maximalwert der Phasenänderung von  $2,4 \pm 0,2$  rad wird bei 167 ps nach Beginn der Messung erreicht. Nach 100 ns ist die Phasenänderung lediglich auf  $2,16 \pm 0,2$  rad gesunken. Eine zirkuläre Struktur mit 15  $\mu\text{m}$  Durchmesser um das Zentrum ist bei 100 ns zu erkennen. Dies stellt die in alle Raumrichtungen ausdehnende Stoßwelle dar. Es dauert 67 ms bis die Phasenänderung auf  $1,22 \pm 0,2$  rad halbiert ist. Nach 460 ms ist lediglich eine Phasenänderung in der Größe des Hintergrundrauschens messbar.

Eine quantitative Phasenmessung in HEMA38 oder Gewebe konnte nicht durchgeführt werden, da vermehrte Entfaltungsfehler in den rekonstruierten Phasenaufnahmen eine Auswertung nicht ermöglichten.

## 5.2 Diskussion

Aus den Messungen der räumlichen und zeitlichen Phasenverteilung (siehe Abschnitt 5.1.1 und 5.1.2) zeigte sich in HEMA38, Wasser und Schweinelinse aufgrund der Laser-Applikation eine Zunahme der optischen Weglänge, deren Ausmaß mit der Zeit abnahm. Für HEMA38 war eine irreversible Materialänderung, welche sich in einer Phasenänderung zeigt, nach ca. 1 Sekunde festzustellen. In Wasser konnte anhand einer gemessenen negativen optischen Weglängenänderung die persistente Gasblase aufgrund der stattfindenden Kavitation nachgewiesen werden. Folglich zeigen alle anderen Phasenaufnahmen in den Materialien keine persistenten Gasblasen, sondern ausschließlich Materialveränderungen, welche eine positive Änderung des Brechungsindex zur Folge haben. Als Ursache für diesen Anstieg könnte eine Verdichtung des Materials (Nebenthese B), eine chemische Umverteilung von Atomen (Nebenthese C) oder eine chemische Materialveränderung (Nebenthese D) gelten. Nachfolgend werden diese drei Mög-

lichkeiten erläutert, welche bereits in Abschnitt 2.2 und den Abbildungen 2.7 bis 2.9 dargestellt sind. Auf einen temperaturbedingten Einfluss (Nebenthese A) wird gesondert im nachfolgenden Abschnitt 6.1 eingegangen. Es ist jedoch zu erwähnen, dass in Wasser ein Anstieg der Temperatur mit einer Reduktion des Brechungsindex einhergeht [8] und daher ein Temperatureinfluss nicht die gemessenen positiven Phasenänderungen erklärt.

### Verdichtung des Materials

In Abschnitt 5.1.1, Abbildung 5.1 wurde eine Brechungsindexänderung von  $0,005 \pm 0,003$  aufgrund der Applikation eines Laser-Pulses ermittelt. Bei Verwendung von Gleichung (9) mit der Annahme einer konstanten Temperatur und Wellenlänge, würde ein absoluter Anstieg der Dichte von lediglich  $15 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  (ca. 2 %) zu dieser Brechungsindexänderung führen.

Ein solch geringer Anstieg der Dichte könnte aufgrund der ausdehnenden Kavitationsblase entstehen. Diese komprimiert umliegendes Material. Nach dem Durchlaufen der Kavitationsblase bleiben Bereiche höherer und niedriger Dichte zurück, welche aufgrund von Relaxation jedoch zeitlich nicht stabil sind. Abbildung 2.7 aus Abschnitt 2.2 veranschaulicht diesen Effekt für eine expandierende und kollabierende Kavitationsblase, welcher These B entspricht. In Wasser wurde eine Kavitationsblase sogar abgebildet. Daher müsste der Effekt in Wasser, mit einer messbaren Kavitationsblase dominanter sein. Jedoch zeigen die quantitativen Werte (Abbildung 5.4 bis 5.6), dass die Phasenänderung in Wasser um das 4-fache geringer ist als in HEMA38. Naheliegend ist jedoch auch, dass im Fluid eine Änderung der Dichte deutlich schneller ausgeglichen wird als in den festeren Materialien HEMA38 und Linse. Bei einer Verdichtung des Materials sollte auch ein Bereich geringerer Dichte vorhanden sein. Aufgrund der beugungsbegrenzten lateralen Auflösung des Systems von  $0,4 \mu\text{m}$  konnte dies womöglich nicht aufgelöst werden. Da die maximale Ausdehnung der Kavitationsblase mit steigendem Wassergehalt zunimmt [154], ist davon auszugehen, dass bei HEMA38 keine messbare Kavitation aufschwingt. Die gemessenen Phasenänderungen sind daher nicht aufgrund aufschwingender Kavitationsblasen.

### Physikalische Verschiebung von Atomen

Eine weitere Ursache zur Ausbildung positiver Phasenänderungen könnte eine chemische Umverteilung aufgrund des Drucks der Stoßwelle sein. Dies findet ebenfalls beim Ausbleiben einer Kavitationsblase, wie es in HEMA38 oder Linse im Vergleich zu Wasser ist, statt.

In Abschnitt 2.1.2 wurde bereits darauf eingegangen, welche Brechungsindexänderung aufgrund des Drucks der Stoßwelle erzeugt wird. Jedoch ist der unmittelbare Druck der Stoßwelle nur für eine kurze Zeit präsent und hätte kei-

ne direkte Auswirkung auf nachfolgende Laser-Pulse. Dennoch kann aufgrund dieses hohen Druckgradienten die atomare und chemische Verteilung im Material verändert werden. In festen Materialien wie Glas oder Saphir [38, 150] wurde dies nach Applikation von fs-Laser-Pulsen bereits beschrieben (siehe Abschnitt 2.1.4). In Abbildung 2.8 für These C aus Abschnitt 2.2 wurde dieser Effekt schematisch dargestellt und näher beschrieben.

Die unterschiedliche chemische Verteilung nach der Stoßwelle würde höchst wahrscheinlich zu einer unterschiedlichen Brechungsindexverteilung und Durchbruchschwelle führen. Dieses Prinzip gilt für Wasser ebenso, wie für die festeren Materialien HEMA38 und Schweinelinse. Lediglich die chemische Zusammensetzung ist unterschiedlich, was sich in den unterschiedlichen Amplituden der quantitativen Phasenwerte (Abbildung 5.4 bis 5.6) äußert. In allen Materialien werden leichtere Atome weiter vom Zentrum entfernt. Somit kann dies erklären, warum in allen Materialien eine positive Phasenänderung gemessen wurde (Abbildung 5.3).

In Wasser ist lediglich die Anomalie der Kavitationsblase als negative Phasenänderung zu sehen. Nach dem Abklingen der Kavitation wäre dennoch die in Abbildung 2.8 unterschiedliche chemische Verteilung vorhanden.

### Chemische Reaktionen

Eine andere Hypothese zur Entstehung der positiven Phasenänderung beruht auf einer chemischen Änderung des Materials. Hierbei kann aufgrund der Rekombination der freien Elektronen und Ionen nach der Plasmabildung eine andere Zusammensetzung des Polymers, Wassers oder Gewebes vorliegen. Für diese Hypothese spricht, dass in allen Materialien ein hoch energetisches oder Low-Density Plasma vorhanden war. Hingegen war nicht in allen Materialien eine Kavitationsblase messbar. Alle Materialien zeigen zudem eine positive Brechungsindexänderung. Es wurde bereits gezeigt, dass das Bilden von Farbzentren zu einem Brechungsindexanstieg führt [146, 176]. Die vorliegenden freien Elektronen würden zu einer Reduktion der Durchbruchschwelle führen, was für Hauptthese 2, bzw. Nebenthese D spricht.

Eine positive Brechungsindexänderung wurde in Hydrogelen bereits in der Literatur beschrieben [30]. Eine Verdichtung des Materials, bedingt durch ein Austreiben des Wassers, wird als Ursache dafür angenommen. Ebenso wurde der Effekt in Gläsern untersucht [38, 115, 137, 150]. Die Ursache der Effekte ist jedoch auch hier noch nicht gänzlich geklärt. Eine Kombination aus Verdichtung und chemischer Änderung wird hierbei angenommen.

Ein Hinweis auf eine chemische Änderung wurde ebenso in der Raman-spektroskopischen Untersuchung (Abschnitt 4.2) nachgewiesen. Die auftretenden Effekte wurden bereits in Abschnitt 2.1.3 und 2.1.3 sowie in Abbildung 2.9 für

Nebenthese D aus Abschnitt 2.2 beschrieben. In jedem Fall würde diese chemische Materialänderung aufgrund des Plasmas eine positive Änderung der Phase, wie sie in Abbildung 5.3 zu sehen ist, erklären.

Im Gegensatz zu den Messungen der Phasenänderung mit kontinuierlicher Beleuchtung aus Abschnitt 5.1.2, welche lediglich den Abfall der Phasenänderung mit der Zeit darstellt, konnte durch die Pump-Probe-Messung erstmalig der zeitliche Anstieg der Phasenänderung gemessen werden. Hierbei ist festzustellen, dass innerhalb von lediglich 100 Pikosekunden die Phasenänderung ansteigt. Zudem ist dies vor der Ausbildung einer Stoßwelle, welche erst nach 100 ns deutlich sichtbar ist. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass entgegen Nebenthese C (siehe Abbildung 2.8) nicht die Stoßwelle eine Änderung des Materials, hinsichtlich einer chemischen Umverteilung der Atome erzeugt. Eine Dichteänderung aufgrund der Kavitationsblase (siehe Abbildung 2.7) entsprechend Nebenthese B würde auch nicht die Phasenänderung erklären, da die Kavitationsblase zeitlich viel später auftritt. Demnach kann der Anstieg der Phasenänderung innerhalb dieser kurzen Zeitspanne von 100 Pikosekunden lediglich aufgrund einer chemischen Materialänderung, bedingt durch das Plasma stattfinden (siehe Abbildung 2.9), was Nebenthese D entspricht.

Aus den Experimenten zeigen sich für alle drei Materialien, dass eine Materialveränderung für einen Zeitraum bis zu einigen Sekunden messbar ist. In Wasser hat sich die Phasenänderung erst nach 67 ms halbiert. Dieser sehr langsame Rückgang der Phasenwerte zeigt, dass eine Wechselwirkung des Materials auf nachfolgende Laser-Pulse für Laser-Systeme mit MHz und kHz Repetitionsrate stattfinden kann. Bei geeigneter Parameterwahl führt dies zu den in Abschnitt 4.1 beschriebenen stufenartigen Strukturen. Die Vermeidung einer Wechselwirkung durch Laser-Systeme mit größerem zeitlichen Pulsabstand wäre für Laser-Behandlungen und Materialbearbeitungen unrentabel. Ein randomisiertes Bearbeiten der Probe oder die Verwendung eines größeren räumlichen Pulsabstands, wie es in Kapitel 4 bereits beschrieben wurde, können jedoch zur Reduktion des Einflusses der Materialmodifikation auf nachfolgende Laser-Pulse führen.

Die Abhängigkeit der absoluten Phasenwerte vom Wassergehalt zeigt die Notwendigkeit eines realen Phantommodells für Gewebeexperimente. Wasser wird in vielen Arbeitsgruppen als erste Näherung für Gewebemodelle genutzt. Jedoch zeigt Wasser im Vergleich zu Schweinelinse eine 3-fache geringer Phasenänderung.

Zusammenfassend konnten durch die zeitaufgelöste Phasenmessung bereits einige Nebentheseen als Ursache der stufenartigen Strukturbildung ausgeschlossen werden. Der Anstieg der Phasenwerte innerhalb von 100 ps zeigt eine Materialveränderung aufgrund des Plasmas und nicht der Stoßwelle oder der Kavitati-

onsblase.

Eine Messung der chemischen Zusammensetzung innerhalb dieser kurzen Zeit wäre wünschenswert, um die Messung der Phasenänderung einer chemischen Materialveränderung eindeutig zuzuordnen. Dies erfordert eine spektroskopische Messung mit kleiner Integrationszeit von einigen Pikosekunden. Die Technik der kohärenten anti-Stokes Raman-Streuung (CARS) wäre dafür geeignet, da die Signalintensität um bis zu fünf Ordnungen größer ist als bei linearer Raman-Streuung [93]. Somit wird die Notwendigkeit langer Integrationszeiten minimiert. Bei einer weiterführenden Untersuchung der Laser-Materialveränderung sollte diese Messung durchgeführt werden.

In HEMA38 konnte eine konstante Phasenänderung und somit Materialveränderung nach ca. 1 Sekunde gemessen werden (siehe Abschnitt 5.1.2). Die räumliche Ausdehnung der Phasenänderung aufgrund eines Pulses ist im Bereich unter  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Dies erklärt die Entstehung stufenartiger Strukturen benachbarter Linien bei einem Linienabstand  $s_y$  unter  $2\text{ }\mu\text{m}$  jedoch nicht bei beobachteten Linienabständen von  $5\text{ }\mu\text{m}$  (siehe Abbildung 4.6). Die Phasenmessungen wurden jedoch lediglich an Einzelpulsen durchgeführt. Die Phasenmessung mehrerer Pulse führt womöglich zu akkumulativen Effekten. Die experimentelle Durchführung war jedoch schwierig, da die Applikation mehrerer Pulse an der gleichen Stelle zu Artefakten bei der Rekonstruktion der Phasenwerte führt. Stufenartige Strukturen sind durch mehrere Tausend Pulse entstanden. Eine Messung dieser Strukturen ist mit der verwendeten quantitativen Phasenmikroskopie nicht möglich.





## 6 Simulation der Entstehung stufenartiger Strukturen

Um die Entstehung stufenartiger Strukturen, welche in Kapitel 4 ausführlich beschrieben wurden, besser zu verstehen, werden nachfolgend zugehörige Simulationen aufgeführt. Um Nebenthese A, den Einfluss von Wärmeleitung, zu erörtern, wird die zeitliche und räumliche Temperaturverteilung in Wasser aufgrund der Applikation eines Laser-Pulses simuliert (siehe Abschnitt 6.1). Des Weiteren findet entsprechend der Hauptthese 1 eine Simulation des Einflusses einer Brechungsindexänderung des Materials auf den Ort des Fokus nachfolgender Laser-Pulse statt (siehe Abschnitt 6.2). Zusätzlich wird, entsprechend der Hauptthese 2, der Einfluss einer Änderung der Schwellintensität auf den Ort des optischen Durchbruchs simuliert (siehe Abschnitt 6.3). Die verwendeten Programme sind MATLAB (The MathWorks, Inc., USA) und ZEMAX (Zemax, LLC, USA).

### 6.1 Simulation der Temperaturverteilung im Medium

In der hier vorgestellten Simulation wird die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung nach der Absorption eines Anteils der Laserpulsenergie innerhalb der Pulsdauer dargestellt. Es werden weder die Effekte vom Plasma, Stoßwelle, Kavitationsblase oder einer Phasenumwandlung, noch vom überkritischen Zustand berücksichtigt, sondern lediglich die Temperaturverteilung nach der vollständigen Kondensation und somit flüssigen Phase betrachtet.

Die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung  $T = T(x, y, z, t)$  im Medium lässt sich mit der folgenden partiellen Differentialgleichung beschreiben [174]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + T_{ini}, \quad (26)$$

wobei  $\alpha$  die Temperaturleitfähigkeit,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  und  $T_{ini}$  der Quellterm der initialen Temperatur ist, auf den bereits in Abschnitt 2.1.2 anfänglich eingegangen wurde, welcher im Folgenden jedoch ausführlicher beschrieben wird. Zur Vereinfachung wird in dieser Simulation Wasser als Modellsubstanz für Gewebe angenommen. Die Temperaturleitfähigkeit berechnet sich aus der Wärmeleitfähigkeit  $k = 0,6 \frac{W}{m \cdot K}$ , der Dichte  $\rho = 998 \frac{kg}{m^3}$  und der spezifischen Wärmekapazität  $C_p = 4182 \frac{J}{kg \cdot K}$  des Mediums mit  $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$  [55].

Zur Lösung der partiellen Differentialgleichung gibt es analytische [100, 140, 170] und numerische [111, 158, 177] Ansätze. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine numerische Näherung nach [158] durchgeführt. Hierzu wurde die Annahme getroffen, dass die räumliche Temperaturverteilung homogen ist und somit  $T(x, y, z, t)$  zu  $T(x, t)$  vereinfacht werden kann. Die Differentialgleichung kann

iterativ gelöst werden [135], wobei zeitliche und räumliche Schrittweiten  $\Delta t$  für  $t_j$  und  $\Delta x$  für  $x_i$  festgelegt werden müssen. Die zeitliche Ableitung wird durch eine zeitliche Vorwärtsdifferenz genähert

$$\frac{\partial T(x_i, t_j)}{\partial t} = \frac{T(x_i, t_{j+1}) - T(x_i, t_j)}{\Delta t}, \quad (27)$$

wobei die räumliche zweite Ableitung mit dem zentralen Differenzenverfahren genähert wird

$$\frac{\partial^2 T(x_i, t_j)}{\partial x^2} = \frac{T(x_{i+1}, t_j) - 2T(x_i, t_j) + T(x_{i-1}, t_j)}{\Delta x^2}. \quad (28)$$

Einsetzen von Gleichung (27) und (28) in Gleichung (26) mit der Vereinfachung  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$  ergibt

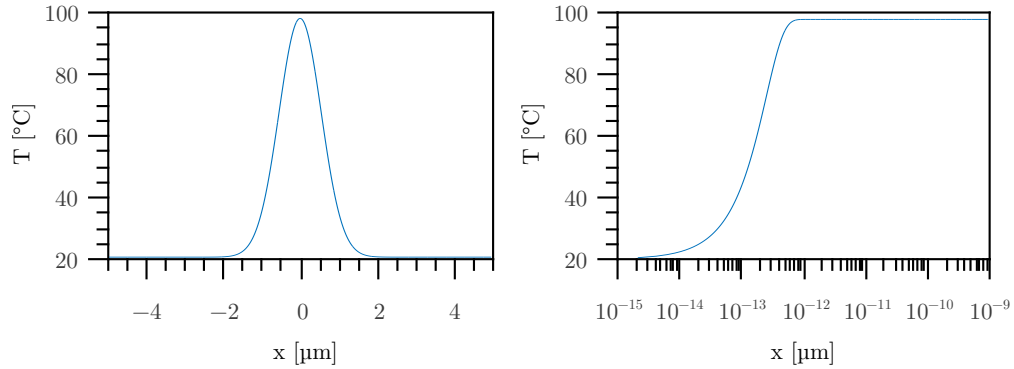
$$T(x_i, t_{j+1}) = \alpha \Delta t \left[ \frac{T(x_{i+1}, t_j) - 2T(x_i, t_j) + T(x_{i-1}, t_j)}{\Delta x^2} \right] + T(x_i, t_j). \quad (29)$$

Diese Gleichung wird für den räumlichen und zeitlichen Untersuchungsbe-  
reich mit den verwendeten Iterationsschritten gelöst. Die Definition der Randbe-  
dingungen ist essenziell für den Erfolg des Näherungsverfahrens. Die erste Rand-  
bedingung (RB I), die aufgestellt wird, stellt den Quellterm  $T_{ini}(x_i, t_j = t_1)$   
dar. Diese räumliche Temperaturverteilung entspricht dem Aufheizen aufgrund  
der Rekombination des Plasmas mit der Umgebung sowie der Energieabgabe an  
umliegende Atome durch elastische Stöße, nachdem die Zeit der Pulsdauer ver-  
strichen ist. Die räumliche Temperaturverteilung entspricht einer Gaußverteilung  
aufgrund des transversalen Intensitätsprofils des Laser-Strahls

$$T_{ini}(x_i, t_j = t_1) = 20 + T_{max} e^{\frac{-x_i^2}{\omega_0^2}}. \quad \text{RB I}$$

Als Umgebungstemperatur werden 20 °C angenommen. Die initiale Tempe-  
raturverteilung ist in Abb. 6.1 links dargestellt. Hierbei wurde entsprechend des  
Systems 2 aus Abschnitt 2.1.1 eine Pulsenergie von 40 nJ, mit numerischer Aper-  
tur 0,6 und resultierender Fluenz von  $2,1 \frac{J}{cm^2}$ , angenommen [54, 154]. Die Um-  
wandlung von lediglich 5 % der Pulsenergie in thermische Energie führt dazu,  
dass die Siedetemperatur von 100 °C nicht erreicht wird. Dies ist in Überein-  
stimmung zu Experimenten, welche zeigen, dass nah oberhalb der Schwelle 10 %  
der Laser-Leistung absorbiert werden [50, 130]. Die Definition von  $T_{max}$  wurde  
in Abschnitt 2.1.2 bereits erläutert [130].

Der zeitliche Anstieg der initialen Temperaturverteilung innerhalb der Puls-  
dauer lässt sich aus der zeitabhängigen Energie des Laser-Pulses berechnen. Dies



**Abbildung 6.1:** Initiale Temperaturverteilung räumlich (links) und zeitlicher Anstieg innerhalb der Pulsdauer (rechts) aufgrund der Umwandlung von 5 % der Laser-Pulsenergie von 40 nJ mit  $NA = 0,6$  in thermische Energie.

ist für die numerische Lösung der partiellen Differentialgleichung zur Temperaturverteilung nicht nötig. Es wird jedoch im Folgenden Abschnitt trotzdem darauf eingegangen, weil es den zeitlichen Anstieg der Temperatur gut nachbildet. Es gilt innerhalb des Laser-Pulses der folgende Zusammenhang der Laser-Leistung  $P(t)$  mit der Pulsenergie  $E_p(t) = \int P(t) dt$ . Die Laser-Leistung hat eine zeitliche Gaußverteilung mit der Pulsdauer  $\tau$ . Es gilt  $P(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} P_p e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}$ , wobei die Pulsspitzenleistung  $P_p$  hierbei das Verhältnis aus der umgewandelten Pulsenergie und der Pulsdauer  $P_p = \frac{E_{abs}}{\tau}$  ist. Demnach ergibt sich für den zeitlichen Anstieg der Temperatur innerhalb des Laser-Pulses folgender Zusammenhang

$$T(t) = 20 + \frac{E_{abs}}{C_p \rho V_{Fokus}} \operatorname{erf} \left( \frac{t}{\tau} \right), \quad (30)$$

welcher in Abb. 6.1 rechts dargestellt ist.

Die erste Randbedingung RB I des Quellterms ist somit gegeben. Die weiteren Randbedingungen RB II-IV beziehen sich auf die Grenzbereiche der aufgestellten Raum-Zeit Matrix, also wenn  $T(x_i, t_j = t_{end})$  sowie  $T(x_i = x_{-end}, t_i)$  und  $T(x_i = x_{+end}, t_i)$  ist. Hier soll angenommen werden, dass keine Wärmeleitung über den Randbereich hinaus stattfindet. Diese Randbedingungen können durch folgende Differenzverfahren ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial T(x_i, t_j = t_{end})}{\partial t} = 0 \quad \frac{T(x_i, t_{end}) - T(x_i, t_{end-1})}{\Delta t} = 0 \quad \text{RB II}$$

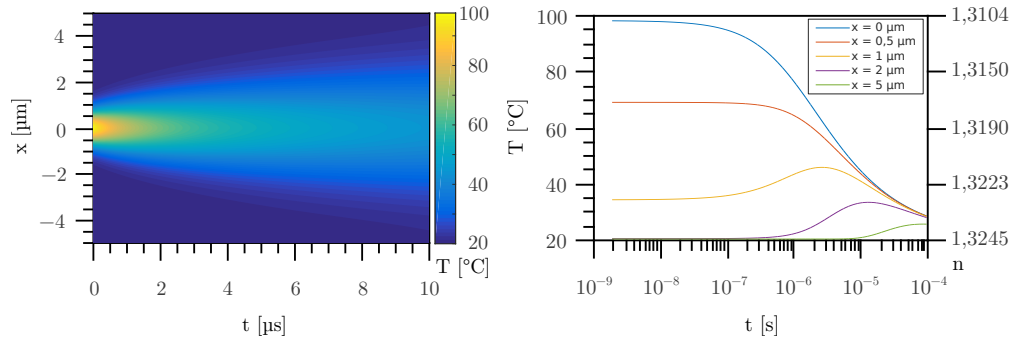
$$\frac{\partial T(x_i = x_{-end}, t_j)}{\partial t} = 0 \quad \frac{T(x_{-end+1}, t_j) - T(x_{-end}, t_j)}{\Delta x} = 0 \quad \text{RB III}$$

$$\frac{\partial T(x_i = x_{end}, t_j)}{\partial t} = 0 \quad \frac{T(x_{end}, t_j) - T(x_{end-1}, t_j)}{\Delta x} = 0. \quad \text{RB IV}$$

Die Randbedingungen RB I - RB IV sowie die Gleichung (29) beschreiben die Temperaturverteilung nach Applizieren eines Pulses ausreichend. In Abb. 6.2 ist die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung für das Applizieren eines Laser-Pulses, welcher knapp unterhalb der Schwellenergie appliziert wurde, dargestellt. Da die Siedetemperatur von Wasser bei 100 °C nicht erreicht wird, kann Gleichung (26) für die Wärmeleitung im flüssigen Medium angenommen werden. Aus der Temperaturverteilung lassen sich mehrere Erkenntnisse ableiten. Abbildung 6.1 rechts zeigt, dass die Umwandlung der Pulsenergie in Wärmeenergie innerhalb der Pulsdauer stattfindet. Der reale Verlauf müsste etwas länger sein, da die Rekombinationszeit bis zum thermodynamischen Gleichgewicht bei einigen zehn Pikosekunden liegt [169]. Aus Abb. 6.1 und 6.2 rechts ist zu sehen, dass für mehrere Nanosekunden keine Wärmeleitung stattfindet. Abbildung 6.2 rechts zeigt für das Zentrum der Temperaturquelle, dass erst nach ca. 300 ns eine Reduktion der Temperatur auf 90 % erfolgt. Weiterhin ist nach ca. 3 µs die Temperatur auf 50 % und nach 40 µs auf 10% abgefallen. Orte, welche ca. 1 oder 2 µm vom Zentrum entfernt liegen, erfahren aufgrund von Wärmeleitung zeitlich versetzt einen Temperaturanstieg. Dies liegt an dem höheren Temperaturgradienten im Zentrum, welcher dafür sorgt, dass die Wärme vom Zentrum schneller diffundiert als im umliegenden Bereich. Daher erhöht sich die Temperatur für umliegende Bereiche. Die zugehörigen Temperaturgradienten sind anhand der Steigungen der abfallenden Kurven zu erkennen. Dieser Temperaturanstieg erreicht jedoch nie die maximale Temperatur im Zentrum der Wärmequelle.

Wenn jedoch Pulsenergien deutlich oberhalb der Schwellenergie appliziert werden, kann an Orten, welche räumlich vom Fokusvolumen entfernt liegen, aufgrund von Wärmeleitung eine Temperatur über dem Siedepunkt erreicht werden. Dies soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

In Abbildung 6.2 rechts ist der Brechungsindex von Wasser der entsprechenden Temperatur gegenübergestellt. Hierfür wurde ein Gleichungssystem von [8] verwendet, in dem eine Abhängigkeit des Brechungsindex in Wasser von der Wellenlänge und der Temperatur als Polynom sechster Ordnung erstellt wurde. Zur Berechnung der Brechungsindizes in Abbildung 6.2 rechts wurde die Laser-Wellenlänge von 1030 nm verwendet. Markant ist, dass mit zunehmender Temperatur der Brechungsindex sinkt. Somit wurde Nebenthese A, welche besagt, dass aufgrund der Energiedeponierung des fokussierten Laser-Pulses eine Temperaturerhöhung innerhalb der Diffusionszeit (ns - µs) um das Fokusvolumen stattfindet, dahingehend widerlegt, dass nachfolgende Laser-Pulse hinsichtlich ei-



**Abbildung 6.2:** Räumliche und zeitliche Temperaturverteilung (links) nach Applizieren eines Laser-Pulses der Pulsenergie 40 nJ und Umwandlung von 5 % in Wärmeenergie. Rechts ist der zeitliche Temperaturverlauf für fünf radiale Abstände vom Zentrum der maximalen Temperatur dargestellt.

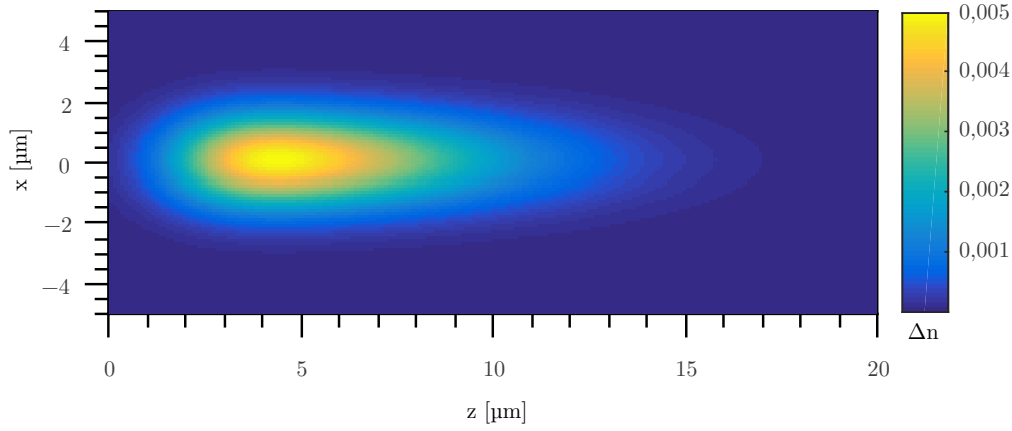
ner zusätzlichen Lichtbrechung, entsprechend der Hauptthese 1, beeinflusst werden. Es findet zwar Wärmeleitung für einen zeitkritischen Bereich statt, in dem auch Folgepulse auftreten, jedoch kann eine Brechungsindexänderung aufgrund der Temperaturänderung nicht die Ursache eines Fokusversatzes sein.

## 6.2 Simulation einer Laser-induzierten Brechungsindexänderung

Um die Hauptthese 1 zu überprüfen, wird der Einfluss einer Brechungsindexänderung im Material auf den Ort des Fokus eines nachfolgenden Laser-Pulses simuliert. Die schematische Darstellung der These ist bereits in Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.2 aufgeführt. In der Abbildung wird dargestellt, dass zusätzlich zur Laser-induzierten Photodisruption der Brechungsindex des Materials verändert wird. Hierbei wird ein Gradientenprofil mit einer Zunahme des Brechungsindex zum Zentrum der Struktur angenommen.

Da im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben wurde, dass eine Temperaturänderung den Brechungsindex negativ ändert, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Änderung des Brechungsindex aufgrund einer chemischen Materialänderung, welche den Dimensionen des Plasmas entspricht, stattfindet. Dies entspricht der Nebenthese D.

Die Laser-induzierte Plasmaausdehnung wurde in der Literatur in Abhängigkeit der numerischen Apertur bereits untersucht [5]. Das für die folgende Simulation verwendete Brechungsindexprofil orientiert sich an der Plasmaausdehnung für eine NA von 0,6. Dies entspricht den verwendeten Parametern aus Abschnitt 4.1. Durch die quantitative Phasenmessung aus Abschnitt 5.1.1 wurde eine maximale Brechungsindexänderung aufgrund eines einzelnen applizierten Laser-Pulses



**Abbildung 6.3:** Querschnitt durch ein angenommenes, Laser-induziertes Brechungsindexprofil. Der Laser-Strahl wurde mit einer NA von 0,6 von links in das Bild fokussiert.

in HEMA38 von 0,005 gemessen. Diese maximale Änderung wird auch für das simulierte Brechungsindexprofil verwendet, welches als Schnitt in Abbildung 6.3 dargestellt ist. Der Laser wird in der Abbildung von links in das Bild fokussiert. Die folgende Gleichung wurde genutzt, um das verwendete dreidimensionale Brechungsindexprofil zu generieren [163]

$$n(x, y, z) = n_{00} + \frac{n_{01}}{n_{02} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2+y^2}{2n_{03}^2}} e^{-\frac{(z-n_{05})^2}{2n_{02}^2}} (1 + \operatorname{erf}(n_{04} \frac{z-n_{05}}{n_{02} \sqrt{2}})), \quad (31)$$

wobei  $n_{00} = 1,437$  der Brechungsindex von HEMA38 ist und die anderen verwendeten Konstanten zur gewünschten Ausprägung des Profils nötig waren. Um das Profil in Abbildung 6.3 zu erstellen, beträgt  $n_{01} = 3,58 \cdot 10^{-5}$ ,  $n_{02} = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $n_{03} = 1,042 \cdot 10^{-3}$ ,  $n_{04} = 4$  und  $n_{05} = 2,381 \cdot 10^{-3}$ . Die laterale Ausdehnung des Brechungsindexprofils ist zudem in Übereinstimmung mit der Phasenmessung von Laser-induzierten Strukturen in HEMA38 aus Abschnitt 5.1.2.

Für die Simulation der Suprafokussierung eines nachfolgenden Laser-Strahls aufgrund des Brechungsindexprofils, wurde das etablierte Strahlpropagationsprogramm ZEMAX (Zemax, LLC, USA) verwendet. In ZEMAX wird die Richtung und Position von Lichtstrahlen beim Transmittieren verschiedener Medien verfolgt. In der vorgestellten Simulation wird der Strahlverlauf entsprechend der geometrischen Optik verändert.

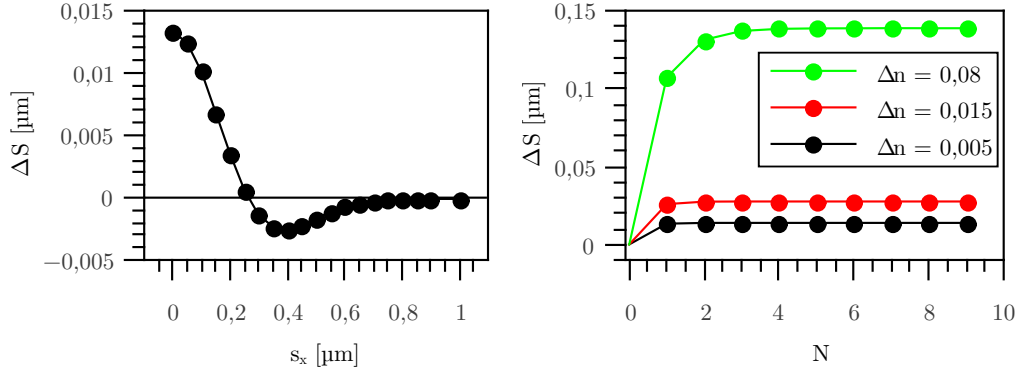
Ein fokussierendes Objektiv wurde in ZEMAX modelliert, welches den Parametern aus Abschnitt 3.2 mit einer numerischen Apertur von 0,6 entspricht. Hiermit wurde die Fokussierung des Laser-Strahls zur Erzeugung eines optischen Durchbruchs simuliert. Das Licht wurde in ein Medium mit dem Brechungsindex

1,437 von HEMA38 fokussiert. Der Ort des Fokus entspricht dem Ort der kleinsten Strahltaile aller simulierter Lichtstrahlen und ist mit sub-nm-Genauigkeit messbar. Das Brechungsindexprofil von Abbildung 6.3 konnte in ZEMAX implementiert werden und wurde an die Position der kleinsten Strahltaile platziert.

In ZEMAX wurde simuliert, wie sich der Ort der kleinsten Strahltaile verändert, wenn nachfolgende Laser-Pulse um einen variablen Pulsabstand  $s_x$  in Bezug zum Zentrum des Brechungsindexprofils appliziert werden. Dies wurde bereits in Abbildung 2.5 bei der Beschreibung von Hauptthese 1 schematisch dargestellt. Die simulierte Suprafokussierung  $\Delta S$  eines Pulses in Abhängigkeit von  $s_x$  ist in Abbildung 6.4 links aufgeführt. Zu erkennen ist, dass bei einem geringeren Pulsabstand die Suprafokussierung maximal ist. Dies läuft in Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen aus Abschnitt 4.1.1 ab. Der maximale Versatz eines Pulses aufgrund des Brechungsindexprofils beträgt hierbei lediglich ca. 13 nm. Analog zu den Experimenten ist ebenfalls, dass die Suprafokussierung mit zunehmendem Pulsabstand abnimmt. In der Simulation ist auch zu sehen, dass bei einem Pulsabstand zwischen 300 und 700 nm ein negativer Versatz des Fokus, vom Objektiv weg, stattfindet. Dies könnte mit dem wellenartigen Regime 2 aus Abbildung 4.3 von Abschnitt 4.1.1 zusammenhängen.

Um den Versatz mehrerer applizierter Pulse zu untersuchen, wird das Brechungsindexprofil in ZEMAX nach jeder Suprafokussierung an die neue Position der kleinsten Strahltaile platziert. Hierdurch wird der sukzessive Versatz des Laser-Fokus in Richtung des Objektivs entsprechend Hauptthese 1 modelliert. Hierfür wird ein Pulsabstand  $s_x$  von 0,05 nm angenommen. In Abschnitt 4.1.1 wurde bei diesem Parameter gezeigt, dass experimentell Strukturrhöhen von 40  $\mu\text{m}$  entstehen können.

In Abbildung 6.4 rechts ist der simulierte Fokusversatz aufgrund mehrerer Pulse dargestellt. Bereits nach einer einstelligen Anzahl an Pulsen findet keine weitere Suprafokussierung statt. In der Abbildung ist ebenfalls die Suprafokussierung aufgrund eines Brechungsindexgradienten mit größerer Amplitude von  $\Delta n = 0,08$  dargestellt. Auch hierbei findet keine merkliche Suprafokussierung nach mehreren Pulsen statt. Um die experimentellen Strukturrhöhen von 40  $\mu\text{m}$  in der Simulation zu erzeugen, müsste eine deutliche Vergrößerung der Amplitude des Gradientenprofils stattfinden, was jedoch zu unrealistischen Werten des Brechungsindex führen würde. Im Rahmen der Simulation mit ZEMAX wurde außerdem die Position des Brechungsindexprofils in Bezug zur Strahltaile variiert und die Auswirkung auf die Suprafokussierung untersucht. Zudem wurden weitere Brechungsindexgradientenprofile erstellt, welche auch eine Akkumulation des Brechungsindex in Abhängigkeit der applizierten Pulsanzahl beinhalteten. Hierbei wurde auch darauf geachtet, dass die Amplitude des Brechungsindex nicht zu unrealistisch wurde. Auf die Darstellung dieser Profile und die Beschreibung



**Abbildung 6.4:** Dargestellt ist die Suprafokussierung  $\Delta S$  eines Laserpulses in Richtung des Objektivs in Abhängigkeit des lateralen Pulsabstands  $s_x$  vom Zentrum der Brechungsindexstruktur für eine maximale Brechungsindexänderung von 0,005 (links) sowie die Suprafokussierung  $\Delta S$  aufgrund mehrerer Pulse für verschiedene Amplituden des Brechungsindexprofils und einen konstanten Pulsabstand von 0,05 nm (rechts).

der Auswertung wurde in dieser Arbeit verzichtet, da sich in all diesen Simulationen zeigte, dass die Suprafokussierung nicht ausreichend ist, um die Höhe der stufenartigen Strukturen zu erzeugen.

Des Weiteren konnte in der Simulation nicht nachgewiesen werden, dass der ursprüngliche Ort des Laser-Fokus wieder eintritt. Aufgrund all dieser Erkenntnisse aus der Simulation mit ZEMAX wird zum jetzigen Stand der Arbeit davon ausgegangen, dass die Hauptthese 1 widerlegt ist. Eine Suprafokussierung aufgrund eines realistischen Brechungsindexprofils würde nicht dazu führen, dass Strukturen mit den gemessenen Dimensionen entstehen.

### 6.3 Simulation einer Laser-induzierten Schwellintensitätsänderung

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Auswirkung einer intensitätsabhängigen Änderung der Schwellintensität des Mediums auf den Ort des Laser-induzierten optischen Durchbruchs für mehrere Pulse, entsprechend Hauptthese 2, simuliert. Hierfür wurde ein eigenes Programm in MATLAB geschrieben. Die Simulation wird in einem zweidimensionalen Raum  $(x, z)$  durchgeführt. Zu Beginn der Simulation liegt im gesamten Raum ein konstanter Wert der Schwellintensität  $I_s(x, z)$  von  $10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  [50, 168] vor. Während der Simulation wird das gaußförmige Intensitätsprofil eines Laser-Strahls der Form

$$I(x, z, N, s_x) = I_{\max} e^{\frac{-2(x - N s_x)^2}{\omega^2(z)}} \quad (32)$$

in das Medium appliziert. Hierbei ist  $s_x$  der vorher bereits erwähnte Abstand



zweier Pulse und  $N$  eine Laufvariable für die Anzahl der applizierten Pulse. Die maximale Intensität  $I_{max}$  im Zentrum des Laser-Strahls definiert sich durch

$$I_{max} = \frac{A_b E_p}{\tau \pi \omega^2(z)}, \quad (33)$$

wobei in dieser Simulation Bezug zu den Messgrößen aus Abschnitt 4.1.1 genommen werden soll. Daher beträgt die Pulsenergie  $E_p = 236$  nJ, die Pulsdauer  $\tau$  ist 350 fs und es wird eine Absorption  $A_b$  der Laser-Strahlung zum Überschreiten der Durchbruchschwelle von 30 % entsprechend [50, 130], wie bereits in Abschnitt 2.1.2, angenommen. Der Strahlradius  $\omega$ , bei dem die Intensität auf den  $1/e^2$ -Wert gesunken ist, wird entsprechend der Propagation von Gaußstrahlen mit

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_r^2}} \quad (34)$$

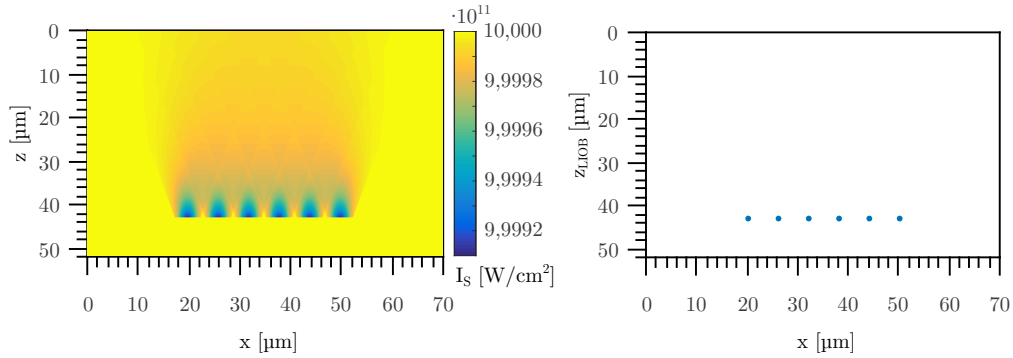
beschrieben [35]. Der kleinste Strahlradius  $\omega_0$  wird entsprechend Gleichung (4), die Rayleighlänge  $z_r$  entsprechend Gleichung (5), bestimmt. Des Weiteren wurde eine Laser-Wellenlänge von 1030 nm, eine fokussierende numerische Apertur von 0,6 und der lineare Brechungsindex von Wasser mit 1,326 angenommen. Die Effekte der Selbstfokussierung wurden in dieser Simulation nicht berücksichtigt. Eine Implementierung ließe sich einfach gewährleisten. Es wäre jedoch kein zusätzlicher Erkenntnisgewinn zu erwarten, da bereits in Abschnitt 2.1.1 darauf eingegangen wurde, dass Selbstfokussierung lediglich instantan für jeden Puls in gleicher Weise auftritt. Zudem ist der Effekt der Selbstfokussierung bei hohen numerischen Aperturen vernachlässigbar.

Während der Propagation des Laser-Strahls durch das Medium mit vordefinierter Schwellintensität wird die Intensität des Laser-Strahls mit der Schwellintensität verglichen. Sobald die Laser-Intensität innerhalb des Strahldurchmessers die Schwellintensität überschreitet, wird davon ausgegangen, dass ein optischer Durchbruch erzeugt wird. Die Propagation dieses Laser-Pulses wird daher abgebrochen und es wird der nächste Laser-Puls im Abstand  $s_x$  durch das Material propagiert. Dieser Puls wird erneut so weit propagiert, bis die Laser-Intensität die Schwellintensität überschreitet.

Effekte des optischen Durchbruchs, wie Photodisruption mit der Ausbildung einer Stoßwelle und Kavitationsblase, werden in der Simulation nicht berücksichtigt. Jedoch wird während der Propagation des Laser-Pulses der Materialparameter Schwellintensität entsprechend des Intensitätsprofils des Laser-Pulses variiert. Diese Änderung der Materialeigenschaften wirkt sich auf den Ort an dem nachfolgende Pulse die Schwellintensität überschreiten aus. Die Schwellintensität des Materials  $I_s(x, z, N)$  wird wie folgt definiert

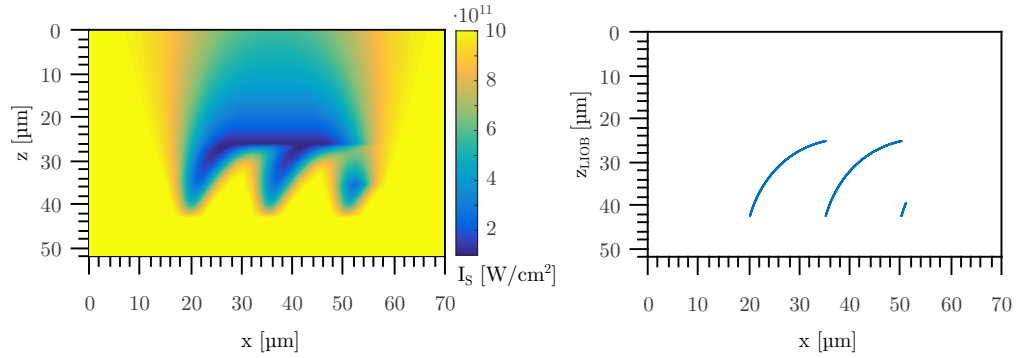
$$I_s(x, z, N, s_x) = I_s(x, z, N - 1, s_x) - 0,00009 I(x, z, N, s_x), \quad (35)$$

mit dem Intensitätsprofil des Laser-Pulses  $I(x, z, N)$ , welches in Gleichung (32) bereits beschrieben wurde. Der Vorfaktor von 0,00009 wurde durch Anpassen an die Messwerte aus Abschnitt 4.1.1 bestimmt. Er definiert um welchen Wert die Schwellintensität des Materials pro Puls abnimmt. Nachfolgend sind die Ergebnisse aus der numerischen Simulation für zwei verschiedene Pulsabstände grafisch dargestellt. Die Simulation wurde für Pulsabstände aus der quantitativen Analyse des Effekts in HEMA38 (Abschnitt 4.1), wie sie in Abbildung 4.4 zu sehen sind, durchgeführt. In Abbildung 6.5 ist die Änderung der Schwellintensität sowie der Ort des optischen Durchbruchs für einen vergleichsweise großen Pulsabstand  $s_x$  von 6  $\mu\text{m}$  dargestellt. Die sechs separierten Pulse sind gut zu erkennen. Es findet keine Beeinflussung des Orts des optischen Durchbruchs aufgrund der Laser-induzierten Änderung der Schwellintensität statt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messwerten für vergleichbare Pulsabstände aus Abschnitt 4.1.1 und entspricht dem dort beschriebenen ersten Regime, bei dem keine stufenartigen Strukturen auftreten.



**Abbildung 6.5:** Simulation der Applikation von 6 Pulsen mit einem Pulsabstand  $s_x$  von 6  $\mu\text{m}$  in ein Material mit intensitätsabhängiger Änderung der Schwellintensität. Dargestellt ist die geänderte Schwellintensität  $I_s(x, z)$  (links) und der Ort des optischen Durchbruchs (rechts).

Wenn jedoch der Abstand der Pulse verringert wird, kommt es zu einer Beeinflussung des Materials auf den Ort des optischen Durchbruchs nachfolgender Pulse. In Abbildung 6.6 ist die kumulativ geänderte Schwellintensität des Mediums (links) aufgrund von 320.000 applizierten Laser-Pulse mit einem Pulsabstand  $s_x$  von lediglich 0,1 nm sowie der Ort an dem die Laser-Intensität die Schwellintensität zum optischen Durchbruch überschreitet (rechts) dargestellt. Zu beachten ist die unterschiedliche farbliche Skalierung der Schwellintensität für die Abbildungen 6.5 und 6.6. Dies liegt daran, dass eine unterschiedliche Anzahl der Pulse

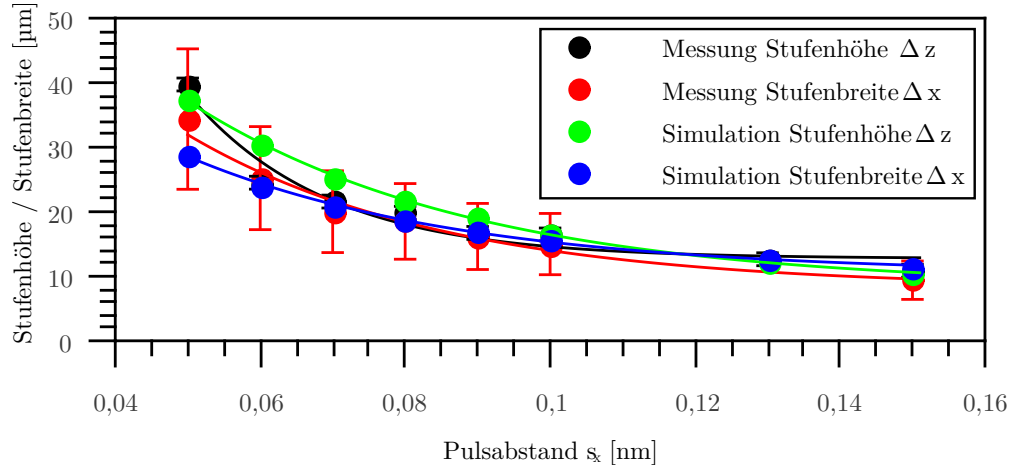


**Abbildung 6.6:** Simulation der Applikation von 320.000 Pulsen mit einem Pulsabstand  $s_x$  von 0,1 nm. Dargestellt ist die geänderte Schwellintensität  $I_s(x, z)$  (links) und der Ort des optischen Durchbruchs (rechts). Aufgrund der Änderung der Schwellintensität variiert der Ort des optischen Durchbruchs in der Tiefe, was zu stufenartigen Strukturen, wie sie auch in Abbildung 1.1 und 4.3 dargestellt wurden, führt.

verwendet wurde, was sich auf die absolute Änderung der Schwellintensität auswirkt. In Abbildung 6.6 ist zu sehen, dass aufgrund der Reduktion der Schwellintensität diese an einem Ort näher an der fokussierenden Optik überschritten wird. Somit verschiebt sich der Ort des optischen Durchbruchs mit zunehmender Applikation der Pulse in Richtung der fokussierenden Optik. Je weiter sich der Ort des optischen Durchbruchs von der kleinsten Strahltaile (in Abbildung 6.6 bei  $z = 50 \mu\text{m}$ ) entfernt, desto geringer ist die Änderung der Schwellintensität, da sie vom Strahldurchmesser abhängt. Daher nimmt auch die Verschiebung des Orts des optischen Durchbruchs ab. Dies ist auch an der Änderung der Steigung für den Ort des optischen Durchbruchs zu sehen (siehe Abbildung 6.6, rechts). Ab einer bestimmten Anzahl applizierter Pulse oder, wie in Abbildung 6.6 rechts ca. bei  $x = 35 \mu\text{m}$  ist die Intensität des Lasers in der Tiefe  $z = 25 \mu\text{m}$  nicht größer als die Schwellintensität. Somit kommt es nicht zum zusätzlichen Verschieben des Orts des optischen Durchbruchs in Richtung des Objektivs. Daher propagiert der Laser-Strahl weiter durch das Material, bis am ursprünglichen Ort bei  $z = 42 \mu\text{m}$  die Schwellintensität erneut überschritten wird. Die Applikation weiterer Pulse führt zum erneuten Verschieben des optischen Durchbruchs, was sich insgesamt in der Ausbildung stufenartiger Strukturen äußert.

Aus den Orten an denen die Schwellintensität überschritten wird, lassen sich die Stufenhöhe  $\Delta z$  und Stufenbreite  $\Delta x$  für die Simulation extrahieren. Diese Werte können den gemessenen Werten aus Abschnitt 4.1.1 gegenübergestellt werden.

Abbildung 6.7 zeigt Werte für die Stufenhöhe und die Stufenbreite in Abhängigkeit des Pulsabstands aus der Simulation und aus Messungen. Eine sehr



**Abbildung 6.7:** Abhängigkeit der Stufenhöhe  $\Delta z$  und Stufenbreite  $\Delta x$  von dem Pulsabstand  $s_x$  entsprechend der Messung aus Abschnitt 4.1.1 und einer Simulation. Die Fehlerbalken für die Messung entsprechen der Standardabweichung aus 11 Messwiederholungen

gute Übereinstimmung der Messung mit der Simulation ist hierbei festzustellen. Aufgrund der Materialveränderung entsprechend des Intensitätsprofils des Lasers, wurde eine gaußförmige Näherung für die Werte angenommen. Die Simulation kann demnach die Entstehung stufenartiger Strukturen für das Regime 3 der Effekte in HEMA38 sehr gut abbilden. Das Regime 2, welches wellenartige Strukturen zeigte, kann bisher nicht gut durch die Simulation mit Gleichung (35) nachgebildet werden. Der Vorfaktor in Gleichung (35) müsste angepasst werden. Womöglich ist der Vorfaktor eine zeitabhängige Größe. Aus der Simulation in Abschnitt 6.1 konnte gezeigt werden, dass die Abklingzeiten der Temperaturverteilung in der Größenordnung der Pulswiederholrate sind. Demnach ist es möglich, dass die Änderung der Schwellintensität aufgrund der Laser-induzierten Temperaturverteilung im Medium hervorgerufen wird. Dagegen spricht jedoch die gemessene Unabhängigkeit der Stufenhöhe von der Repetitionsrate (siehe Abbildung 4.7).

Die absoluten Änderungen der Schwellintensität sind gering. Die maximale Reduktion der Schwellintensität beträgt lediglich eine Größenordnung (siehe Abbildung 6.6 links). Weitere mögliche Ursachen zur Reduktion der Schwellintensität könnten chemisch bedingt entsprechend Nebenthese C oder D sein.

## 6.4 Diskussion

Die durchgeführten Simulationen konnten die aufgestellten Thesen widerlegen oder stützen. Die Nebenthese A wurde dahingehend widerlegt, dass keine tem-

peraturbedingte Suprafokussierung stattfinden kann, da mit zunehmender Temperatur der Brechungsindex in Wasser sinkt [8, 147] (siehe Abbildung 6.2). Für die meisten Kunststoffe zeigt sich ebenfalls eine Reduktion des Brechungsindex mit einem Anstieg der Temperatur [59], wohingegen in den meisten Gläsern der Brechungsindex mit zunehmender Temperatur steigt [82, 173]. Die quantitativen Phasenmessungen für Wasser, HEMA38, und Schweinelinse aus Abschnitt 5.1.2 zeigen einen Brechungsindexanstieg. Es ist davon auszugehen, dass HEMA38 und Schweinelinse aufgrund des Wasseranteils von entsprechend 38 % und ca. 65 % [40, 148] eine Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex wie Wasser [8] oder Polymere [59] aufweisen. Daher kann der in Abschnitt 5.1.2 gemessene Brechungsindexanstieg nicht temperaturbedingt sein.

In der Simulation zeigt die räumliche Temperaturverteilung aufgrund eines Laserpulses eine höhere Temperatur im Zentrum der Struktur im Vergleich zum Rand (siehe Abbildung 6.2). Der Einfluss der Wärmeleitung findet für einige Mikrometer um den Ort des Fokus statt, sowie für die Dauer von Nanosekunden bis zu einigen Millisekunden. Dies sind Größen, bei denen Folgepulse aufgrund der Wärmeleitung beeinflusst werden können. Eine Brechungsindexänderung aufgrund der Temperaturänderung kann aber nicht die Ursache eines Fokusversatzes sein. Die Temperaturänderung könnte jedoch einen Einfluss auf die Änderung der Schwellintensität des Mediums haben. Mikami et al. [99] hat eine Temperaturabhängigkeit der Durchbruchschwelle für fs-Laser-Pulse in Gläsern nachgewiesen. Entgegen der hier gestellten Annahme wurde eine Zunahme der Durchbruchschwelle um 10 % für einen Temperaturanstieg von 400 K gemessen [99]. Sollten diese Erkenntnisse auf die hier vorgestellten Effekte übertragbar sein, würde eine Temperaturänderung auch nicht eine mögliche Reduktion der Durchbruchschwelle erklären und Nebenthese A wäre eindeutig widerlegt.

Da ein Einfluss der Temperatur den Brechungsindex nicht dahingehend ändert, dass eine Suprafokussierung auftritt, wurde entsprechend Nebenthese D davon ausgegangen, dass die Plasmaverteilung eine chemische Materialänderung hervorruft und somit den Brechungsindex ändert. Dies wurde zur Prüfung von These 1, der Suprafokussierung aufgrund eines Brechungsindexgradienten verwendet (siehe Abschnitt 6.2). Die Simulation des Einflusses eines Brechungsindexprofils auf einen Versatz des Fokus ergab, dass für einzelne Pulse eine Suprafokussierung auftritt (siehe Abbildung 6.4). Dieser Fokusversatz pro Puls ist mit 13 nm jedoch sehr gering. Die stufenartigen Strukturen entstehen durch eine Wechselwirkung mehrerer tausend Pulse. In der Simulation mit ZEMAX konnte bisher nicht gezeigt werden, dass eine Suprafokussierung für die Entstehung derartiger stufenartiger Strukturen verantwortlich ist. Außerdem konnten in der

Simulation der Suprafokussierung lediglich Stufenhöhen unter  $1\text{ }\mu\text{m}$  realisiert werden. Daher wird zum jetzigen Stand der Arbeit davon ausgegangen, dass Hauptthese 1 widerlegt ist.

Es wurde dargestellt, dass eine Änderung der Schwellintensität als Ursache der Entstehung stufenartiger Strukturen plausibel ist (siehe Abschnitt 6.3). Dies stützt die Hauptthese 2 und Nebenthese E. Die simulierten Stufenhöhen sind in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Stufenhöhen für Regime 3 (siehe Abbildung 6.7). Die erzeugten Strukturen aus Regime 1 und 2 können noch nicht valide genug simuliert werden. Ein verbessertes Modell ist hierfür nötig, welches den Vorfaktor der Funktion zur Schwellintensität als zeitabhängige oder temperaturabhängige Variable definiert.

Die Änderung der Schwellintensität kann aufgrund einer chemischen Materialänderung aufgrund des Low-Density Plasmas oder Farbzentrenbildung hervorgerufen werden. Des Weiteren ist eine Laser-induzierte Thermalisierung des Materials als Ursache der Änderung der Durchbruchschwelle möglich. Dies müsste durch ein vereinheitlichtes Modell aus der räumlichen und zeitlichen Temperaturverteilung (Abschnitt 6.1) und dem Einfluss der Temperaturverteilung auf die Änderung der Schwellintensität (Abschnitt 6.3) eruiert werden. Hierbei würde das Intensitätsprofil des fokussierenden Laser-Strahls die Wärmequelle darstellen, welche jedoch räumlich und zeitlich variiert. Aufgrund der sehr kurzen Pulse ist die zeitliche Entwicklung der Fokussierung im Vergleich zur Zeit der Wärmediffusion hierbei vernachlässigbar. Durch dieses Modell könnte der Einfluss der zeitlichen Pulsabstände auf die Ausprägung der stufenartigen Strukturen weiter untersucht werden. Ebenso müsste ein Modell erstellt werden, welches die räumliche und zeitliche Ionenkonzentration aufgrund von Diffusion auf den Einfluss der Schwelle berücksichtigt. Diese Modelle würden jedoch eine numerische Lösung der partiellen Differentialgleichung für drei Dimensionen ( $x, z, t$ ) voraussetzen und müsste zusätzlich die Applikation mehrerer tausend Pulse innerhalb dieser numerischen Lösung berücksichtigen. Mit den bisher in der Arbeit vorgestellten Methoden wäre dies zu zeit- und rechenintensiv. Es wird daher eine derartige Simulation nicht weiter durchgeführt. Sie sollte bei einer weiteren Betrachtung des Effekts jedoch berücksichtigt werden.

Bei der Applikation mehrerer Linien nebeneinander findet bis zu einem Linienableitungsabstand von  $5\text{ }\mu\text{m}$  eine stufenartige Strukturierung statt (siehe Abschnitt 4.1). Hierbei liegt die Zeit zwischen der Applikation der Linien im Bereich von einigen hundert Millisekunden bis Sekunden. Die simulierte Temperaturverteilung (Abschnitt 6.1) nach Fokussierung eines Laserpulses zeigt, dass sich nach einigen Millisekunden die Temperatur innerhalb eines Radius von ca.  $5\text{ }\mu\text{m}$  angleicht.

Außerdem zeigt die Simulation, dass ein 2  $\mu\text{m}$  vom Zentrum entfernter Ort nach 10  $\mu\text{s}$  die gleiche Temperatur annimmt, die ein 1  $\mu\text{m}$  vom Zentrum entfernter Ort bereits nach 100 ns besitzt. Dies zeigt, dass Wärmeleitung ein Gebiet mit dem Radius einiger Mikrometer innerhalb von Mikrosekunden bis Millisekunden beeinflusst und, bei gleichzeitiger Änderung der Durchbruchschwelle, für die stufenartigen Strukturen durch das Platzieren mehrerer Linien nebeneinander verantwortlich sein kann.

Eine andere Erklärung für die Beeinflussung nebenliegender Linien ist, dass Plasma-induzierte, aufgebrochene Molekülketten in umliegendes Material diffundieren und dort die Durchbruchschwelle senken. Um dies zu erläutern werden in folgender Tabelle die Diffusionskonstanten von Ionen in Wasser und Hydrogel der Temperaturleitfähigkeit in Wasser und Hydrogel gegenübergestellt. Aus den

**Tabelle 6.1:** Vergleich von Diffusionskonstanten und Temperaturleitfähigkeit.

Material	Diffusionskonstante, (19 - 25 °C)	Temperaturleitfähigkeit
Wasser		$1,44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [55]
Hydrogel		$1,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [151]
Metallionen in Wasser	$0,5 - 2,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [128]	
Metallionen in Hydrogel	$1 - 6,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [46, 129]	
Glukose, $O_2$ und $H_2O_2$ in Hydrogel	$0,6 - 4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [160]	

Werten der Tabelle zeigt sich, dass die Temperaturleitfähigkeit in Wasser und Hydrogel um ca. 2 bis 3 Größenordnungen höher ist, als die Diffusion von Ionen und Molekülen in Wasser oder Hydrogel. Dennoch reicht die Diffusionsgeschwindigkeit der aufgeführten Stoffe aus Tabelle 6.1 aus, um eine benachbarte Linie womöglich zu beeinflussen. Ein Molekül wie Glukose ist vergleichbar mit der Größe von dissoziiertem HEMA. Die Diffusionskonstante von Glukose in Hydrogel mit 30 % Wasseranteil entsprechend van Stroe-Biezen et al. beträgt  $60 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$  [160]. Die Fläche, die durch einen Linienabstand von 5  $\mu\text{m}$  aufgespannt wird, beträgt  $80 \mu\text{m}^2$  und die Zeit zwischen den applizierten Linien kann bis zu einige Sekunden betragen. Aufgrund der gleichen Größenordnung der Werte ist es möglich, dass eine chemische Änderung des Materials im Fokusvolumen einen größeren Bereich durch Diffusion beeinflusst und dort die Schwelle reduziert.

Zudem ist kein physikalischer Grund erkennbar, weshalb eine Temperaturerhöhung die Schwelle zum optischen Durchbruch senken sollte. In der Literatur wird beschrieben, dass es für Femtosekunden-Pulse keinen Zusammenhang zwischen der Schwelle zum optischen Durchbruch und der Temperatur des Wassers

gibt [49]. Für Gläser wurde sogar eine Erhöhung der Durchbruchschwelle um 10 % mit einem Anstieg der Temperatur auf 400 K gemessen [99]. Ebenso wurde bei der Oberflächenbearbeitung von Silizium mit einem Femtosekunden-Laser bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 350 °C die Schwelle von 1,65 auf  $2 \frac{J}{cm^2}$  erhöht [25]. Außerdem würde eine Temperaturerhöhung mit einer Reduktion der optischen Phase einhergehen [8]. Dies konnte experimentell nicht dargestellt werden.



## 7 Resümee

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ursache eines bisher ungeklärten Effekts, der Bildung stufenartiger Strukturen in transparenten Hydrogelen durch Experimente und Simulationen bewiesen. Zudem wurden Parameter definiert, bei denen die Strukturbildung begünstigt oder reduziert werden konnte. Diese Erkenntnisse lassen sich wiederum auf andere transparente Medien, z.B. Gewebe, Gläser oder Polymere, übertragen, welche in der Ophthalmologie und der fs-Laser-Materialbearbeitung von Bedeutung sind.

Es wurden zwei Hauptthesen formuliert, um die Entstehung der stufenartigen Strukturen zu erklären. Die erste Hauptthese besagt, dass ein Anstieg des Brechungsindex um den Ort des Fokusvolumens eine zusätzliche Fokussierung nachfolgender Laser-Pulse hervorruft. Durch die quantitative Phasenmessung konnte zwar ein Brechungsindexanstieg aufgrund eines applizierten Laser-Pulses gemessen werden (Kapitel 5), jedoch zeigte eine Simulation der Strahlpropagation mit ZEMAX (Abschnitt 6.2), dass die gemessene Brechungsindexänderung nur zu einem Fokusversatz von ca. 13 nm führt. Eine Simulation mehrerer applizierter Pulse ergibt keine Erklärung für die Stufenhöhen der Strukturen von mehreren Zehn Mikrometer, da kein ausreichender Fokusversatz zustande kommt. Außerdem konnte die Simulation nicht belegen, dass nach der Applikation mehrerer Pulse wieder der ursprüngliche Ort des Fokus erreicht wird und somit der Fokusversatz zu stufenartigen Strukturen führt (siehe Abschnitt 6.2). Entgegen der Vermutung anderer Arbeitsgruppen [42, 161] zeigt die Simulation, dass die stufenartigen Strukturen nicht durch einen Fokusversatz aufgrund der Brechungsindexänderung erzeugt werden.

Die zweite Hauptthese besagt, dass aufgrund der Laser-Applikation die Durchbruchschwelle des Materials reduziert wird, was sich auf den Ort des optischen Durchbruchs nachfolgender Laser-Pulse auswirkt. Eine hierzu durchgeführte Simulation in MATLAB (Abschnitt 6.3) stützt diese Theorie. Die Reduktion der Schwelle wurde als linear abhängig von der Intensität des fokussierten Laser-Strahls angenommen. Dies führt dazu, dass nachfolgende Laser-Pulse den Durchbruch auf der optischen Achse räumlich näher in Richtung des Objektivs erreichen. Dies setzt sich sukzessiv mit der Anzahl der Pulse fort und führt zur Bildung stufenartiger Schnitte im Material. Da die Laser-Intensität und somit auch die Änderung der Durchbruchschwelle mit dem Abstand vom Fokus abnimmt, führt dies dazu, dass die Schwelle zum optischen Durchbruch erst wieder am ursprünglichen Fokus überschritten wird. Die simulierten Stufenhöhen und Stufenbreiten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Stufenhöhen und Stufenbreiten in HEMA (siehe Abschnitt 6.3 und 4.1.1). Entsprechend der Ver-

mutung anderer Arbeiten [42, 161] führt demnach eine Änderung der Schwellintensität zu der Erzeugung stufenartiger Strukturen.

Die vier Nebenthese A bis D beziehen sich auf die nähere Erläuterung zur Änderung der Schwellintensität. Diese Nebenthese unterscheiden sich in der Begründung, warum eine Änderung der Schwellintensität auftritt. Es wurden die Effekte von Plasma (These D), Stoßwelle (These C), Kavitationsblase (These B) oder eine Wärmediffusion (These A) berücksichtigt. Mit Hilfe der zeitaufgelösten, quantitativen Phasenmessung von Wasser konnte gezeigt werden, dass ein Anstieg des Brechungsindex innerhalb von 100 Pikosekunden erfolgt, sich der Anstieg des Brechungsindex erst nach 67 ms halbiert und noch für einige Sekunden eine positive Brechungsindexänderung messbar ist (siehe Abschnitt 5.1.3). Eine fs-Laser-induzierte Depolymerisation und Molekülvernetzung in PMMA führt laut Baum et al. [10] zu einem Anstieg des Brechungsindex und gleichzeitig einem Anstieg der linearen Absorption im UV-Bereich und gilt somit als Indiz einer Materialveränderung mit resultierender Reduktion der Schwellintensität. Ebenso wurde in Gläsern und PMMA die Bildung von Farbzentren mit einer Erhöhung des Brechungsindex [126, 146, 176] sowie einer Reduktion der Durchbruchschwelle [6] nachgewiesen. Wenn davon ausgegangen wird, dass sich eine Reduktion der Schwellintensität in einem Anstieg des Brechungsindex äußert, dann zeigen die zeitaufgelösten Phasenmessungen, dass die Ursache einer Änderung der Schwellintensität in der Rekombination des Plasmas mit dem umgebenden Material liegt. Die Stoßwelle und Kavitationsblase kann als Ursache ausgeschlossen werden, da sich diese innerhalb von Nanosekunden und Mikrosekunden ausprägen, der Brechungsindexanstieg jedoch innerhalb von 100 Pikosekunden erfolgt. Eine Plasma-induzierte Materialveränderung kann die Bildung freier Radikale, das Aufbrechen von Molekülketten oder die Bildung von Farbzentren sein [10, 126, 150]. Eine Raman-spektroskopische Messung in Laser-induzierten Strukturen hat gezeigt, dass zusätzliche Dehnungen von Kohlenstoffdoppelbindungen auftreten [29, 132], welche in dem unbearbeiteten Material nicht vorhanden waren (siehe Abschnitt 4.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass wahrscheinlich eine Änderung der Molekülketten in HEMA zu einer Reduktion der Durchbruchschwelle führt.

Um die Erzeugung stufenartiger Strukturen zu untersuchen, wurden mit dem fs-Laser Linien und Ebenen im transparenten Hydrogel HEMA sowie Kornea und Augenlinse appliziert (Kapitel 4). Es wurden Parameter der Pulsenergie, des Linienabstands, der Wasserkonzentration sowie des räumlichen und zeitlichen Pulsabstands variiert. Stufenartige Strukturen von bis zu 80  $\mu\text{m}$  Stufenhöhe konnten in HEMA erzeugt werden, wobei der strukturierte Bereich aufgrund eines Pulses lediglich  $6,0 \pm 0,9 \mu\text{m}$  Höhe aufwies. Dies ist vergleichbar zu den Arbeiten

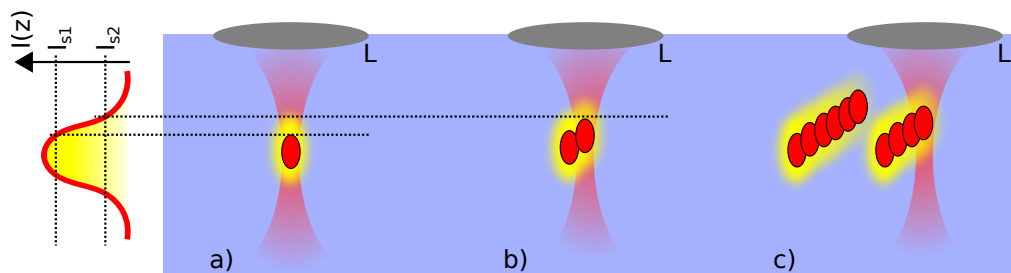
von Schumacher [134] und Shaltev [139]. Es konnte gezeigt werden, dass der räumliche Abstand der Pulse beim Erzeugen von Linien und Flächen einen entscheidenden Einfluss auf die Erzeugung dieser bis zu 13-fach größeren Strukturen hatte. Bei der Applikation von Pulsenergien unter 200 nJ mit einer numerischen Apertur von 0,6 findet die Bildung stufenartiger Strukturen bei Pulsabständen über 0,6  $\mu\text{m}$  für Linien nicht statt. Hierbei beträgt die Zeit zwischen den Pulsen 100 ns. Für Pulsabstände unter 50 nm nimmt die Stufenhöhe und Stufenbreite gaußförmig mit der Abnahme des Pulsabstands zu. Zudem verhält sich die Stufenhöhe proportional zur verwendeten Pulsenergie. Allgemein ist zu sagen, dass die Stufenbreite sich proportional zur Stufenhöhe verhält.

Eine Abhängigkeit der Stufenhöhe von dem zeitlichen Pulsabstand konnte für Repetitionsraten von 10 kHz bis 10 MHz nicht beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.1.1). Das ist in Übereinstimmung mit Messungen von Shaltev [139]. Dieses Erkenntnis ist ein Indiz gegen eine temperaturbedingte Änderung der Durchbruchschwelle, da ansonsten aufgrund von Wärmediffusion die Strukturbildung mit der Repetitionsrate skalieren müsste.

Ein Temperatureinfluss (siehe Abschnitt 6.1) kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da bei der Applikation mehrerer Linien nebeneinander mit einem Linienabstand von 5  $\mu\text{m}$  eine stufenartige Strukturierung stattfindet (siehe Abschnitt 4.1). Hierbei liegt die Zeit zwischen der Applikation der Linien im Bereich von einigen hundert Millisekunden bis Sekunden. Die Diffusion von Molekülen in Hydrogelen ist ca. 1000-fach langsamer, als die Wärmeleitung. Dennoch ist es möglich, dass innerhalb der Zeit zur Bearbeitung von zwei Linien, Moleküle zu dem Bereich einer benachbarten Linie von 5  $\mu\text{m}$  Abstand diffundieren (siehe Kapitel 6).

Zum jetzigen Stand der Forschung kann eine chemische Materialveränderung aufgrund des Plasmas als Ursache der Reduktion der Durchbruchschwelle benannt werden. Ein möglicher Einfluss der Laser-induzierten Temperaturverteilung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Eventuell führt auch eine Kombination beider Prozesse zu den stufenartigen Strukturen. Weitere Experimente und die Simulation einer intensitätsabhängigen Änderung der Durchbruchschwelle mit dem Einfluss der Stoffdiffusion oder Wärmeleitung könnten die Ursache noch genauer spezifizieren. Zusätzlich sollte die Technik der orts aufgelösten Raman-Spektroskopie genutzt werden, um die chemische Materialveränderung aufgrund der Laser-Applikation räumlich und zeitlich zu untersuchen.

Nach dem jetzigen Stand der Kenntnisse kann die Abfolge von nacheinander auftretenden Laser-Pulsen wie folgt erklärt werden (siehe Abbildung 7.1): Der erste Laser-Puls führt neben der Zerstörung auch zu einer chemischen Verände-



**Abbildung 7.1:** Schematische Darstellung der ursächlichen Entstehung stufenartiger Strukturen. Dargestellt ist das Intensitätsprofil des Laser-Strahls (rot) aufgrund der Fokussierung durch die Linse L. In a) wird der optische Durchbruch (rote Ellipse) bei Überschreiten der Schwellintensität  $I_{s1}$  erzeugt. Außerdem findet eine Erwärmung oder chemische Materialveränderung statt (gelbe Ellipse), welche die Schwellintensität reduziert. Daher findet in b) bei einem zweiten Laser-Puls der optische Durchbruch bereits bei Überschreiten von  $I_{s2}$  und somit näher an der fokussierenden Linse L statt. Da die Änderung der Schwellintensität mit zunehmendem Abstand vom Fokus geringer wird (Gelbschattierung), kommt es wie in c) zu den stufenartigen Strukturen.

rung oder Erwärmung des Materials. Die chemische Veränderung oder Erwärmung führt dazu, dass der zweite Laser-Puls die Schwelle zum optischen Durchbruch bereits näher zum fokussierenden Objektiv überschreitet als der vorherige Puls. Zudem ändert der zweite Puls erneut die chemische Materialzusammensetzung oder erwärmt das Material zusätzlich. Diese wechselseitige Beeinflussung des Laser-Pulses mit dem Material setzt sich für mehrere Pulse fort. Die Materialveränderung nimmt jedoch mit größer werdendem Abstand vom geometrischen Fokus ab, wodurch nach einer bestimmten Pulsanzahl der optische Durchbruch erneut am ursprünglichen Fokus überschritten wird. Dies führt zu den stufenartigen Strukturen.

Bisher konnte die Entstehung stufenartiger Strukturen in Kornea und Augenlinse experimentell nicht gemessen werden. Dies begründet sich darin, dass beim Auftrennen der Gewebe die Läsionen nicht von Inhomogenitäten unterschieden werden konnten. Die erzeugten Strukturen zeigen jedoch Anzeichen für die Strukturbildung, welche in der Draufsicht ähnlich aussehen wie erzeugte stufenartige Strukturen in vergleichbaren Hydrogelen mit einem Wasseranteil von 38 %, 55 % und 75 %. Da kein erkennbarer Unterschied zwischen der Höhe stufenartiger Strukturen in HEMA mit variablem Wassergehalt festgestellt wurde, wird davon ausgegangen, dass der Effekt ebenfalls in Gewebe auftritt.

Diese Arbeit hat die Ursache und Entstehung stufenartiger Strukturen in HEMA detailliert beschrieben. Da keine Abhängigkeit vom Wassergehalt fest-

gestellt wurde, kann eine direkte Übertragung zu den Arbeiten von Ganin et al. und Vartapetov et al. [42, 161] im Polymer Polycarbonat (PC) durchgeführt werden. Die Stufenhöhe in PC mit  $104\text{ }\mu\text{m}$  bei  $150\text{ nJ}$  Pulsenergie,  $2\text{ kHz}$  Repetitionsrate,  $20\text{ nm}$  Pulsabstand und einer numerischen Apertur von  $0,39$  [161] ist vergleichbar zu den Strukturgrößen in HEMA. Für eine Adaption der Ergebnisse auf Strukturen in Gläsern [11, 60, 94, 121, 165] müssen die veränderten Materialeigenschaften, wie die höhere Schmelztemperatur berücksichtigt werden. Eine detaillierte Parameterstudie und Simulationen sind daher nötig, um eine Übertragbarkeit auf Gläser anzuwenden.

Aufgrund der Messung einer Laser-induzierten Materialveränderung innerhalb von Pikosekunden bis Sekunden sowie eine Beeinflussung innerhalb einer Linie und benachbarter Linien ist zu sagen, dass die Laser-Material-Wechselwirkung sich für Laser-Systeme mit hohen Repetitionsraten einiger MHz und kHz gleichermaßen auswirkt. Bei dem Einsatz in der Laser-Materialbearbeitung [30, 44, 52, 89, 98, 138, 150, 152, 179] und Laser-Medizintechnik [90, 95, 120, 125, 136] ist dies zu beachten. Die Erzeugung stufenartiger Strukturen in transparenten Medien kann in diesen Anwendungsgebieten jedoch hauptsächlich durch eine Erhöhung des lateralen Pulsabstands oder eines randomisierten Adressieren der Laser-Pulse verhindert werden.

In dieser Arbeit konnte erstmalig die Ursache eines bisher ungeklärten Effekts, der Entstehung stufenartiger Strukturen im Hydrogel HEMA, bestimmt werden. Entgegen vorheriger Vermutungen führt die beobachtete Brechungsindexänderung nicht zu einer ausreichenden zusätzlichen Laser-Fokussierung um die Effekte zu erklären. Es zeigt sich aber, dass eine Änderung der Schwellintensität des Materials, bedingt durch eine Depolymerisation oder eines Temperaturgradienten zu den stufenartigen Strukturen führt.



## Literaturverzeichnis

- [1] Abdul-Rahman, H. S., M. A. Gdeisat, D. R. Burton, M. J. Lalor, F. Lilley, und C. J. Moore, Fast and robust three-dimensional best path phase unwrapping algorithm, *Applied Optics*, 46(26), 6623–6635, 2007.
- [2] Alkhorayef, M. A., Study of hydrophilic materials as tissue equivalent phantoms for positron emission tomography, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 306(3), 745–749, 2015.
- [3] Antonopoulos, G. C., B. Steltner, A. Heisterkamp, T. Ripken, und H. Meyer, Tile-based two-dimensional phase unwrapping for digital holography using a modular framework, *PLoS ONE*, 10(11), 1–18, 2015.
- [4] Arnold, C. L., Erzeugung optischer Durchbrüche bei hoher numerischer Apertur: Numerische Simulationen zur Submikrometer- Manipulation transparenter Materialien und biologischer Zellen mit ultrakurzen Laserpulsen, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007.
- [5] Arnold, C. L., A. Heisterkamp, W. Ertmer, und H. Lubatschowski, Computational model for nonlinear plasma formation in high NA micromachining of transparent materials and biological cells, *Optics Express*, 15(16), 10.303–10.317, 2007.
- [6] Ashkenasi, D., M. Lorenz, R. Stoian, und A. Rosenfeld, Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation, *Applied Surface Science*, 150, 101–106, 1999.
- [7] Astarita, G., und L. Nicolais, *Polymer processing and properties*, 1. Auflage, Plenum Press, 1983.
- [8] Bashkatov, A. N., und E. A. Genina, Water refractive index on temperature and wavelength, *Saratov Fall Meeting 2002: Optical Technologies in Biophysics and Medicine IV*, 5068, 393–395, 2003.
- [9] Baum, A., P. J. Scully, M. Basanta, C. L. P. Thomas, P. R. Fielden, N. J. Goddard, W. Perrie, und P. R. Chalker, Photochemistry of refractive index structures in poly(methyl methacrylate) by femtosecond laser irradiation., *Optics Letters*, 32(2), 190–192, 2007.
- [10] Baum, A., P. J. Scully, W. Perrie, D. Liu, und V. Lucarini, Mechanisms of femtosecond laser-induced refractive index modification of poly(methyl

- methacrylate), *Journal of Optical Society of America B*, 27(1), 107–111, 2010.
- [11] Bellouard, Y., und M. O. Hongler, Femtosecond-laser generation of self-organized bubble patterns in fused silica, *Optics Express*, 19(7), 6807–6821, 2011.
- [12] Bellucci, R., An introduction to intraocular lenses: Material, optics, haptics, design and aberration, *Cataract*, 3, 38–55, 2013.
- [13] Berlich, R., J. Choi, C. Mazuir, W. V. Schoenfeld, S. Nolte, und M. Richardson, Spatially resolved measurement of femtosecond laser induced refractive index changes in transparent materials, *Optics Letters*, 37(14), 3003–3005, 2012.
- [14] Bille, J., und W. Schlegel, *Medizinische Physik 3*, 1. Auflage, Springer-Verlag, 2005.
- [15] Binder, P. S., M. Sarayba, T. Ignacio, T. Juhasz, und R. Kurtz, Characterization of submicrojoule femtosecond laser corneal tissue dissection, *Journal of Cataract and Refractive Surgery*, 34(1), 146–152, 2008.
- [16] Bon, P., G. Maucort, B. Wattellier, und S. Monneret, Quadriwave lateral shearing interferometry for quantitative phase microscopy of living cells., *Optics Express*, 17(15), 13.080–13.094, 2009.
- [17] Boyd, R. W., *Nonlinear Optics*, 3. Auflage, Academic Press, Elsevier, 2008.
- [18] Brasselet, E., A. Royon, und L. Canioni, Dense array of microscopic optical vortex generators from femtosecond direct laser writing of radial birefringence in glass, *Applied Physics Letters*, 100(181901), 2012.
- [19] Bryukvina, L. I., E. V. Pstryakov, A. V. Kirpichnikov, und E. F. Martynovich, Formation of color centers and light scattering structures by femtosecond laser pulses in sodium fluoride, *Optics Communications*, 330(March 2016), 56–60, 2014.
- [20] Cheng, Y., K. Sugioka, M. Masuda, N. Aoki, M. Kawachi, K. Shihoyama, K. Toyoda, und K. Midorikawa, 3D microstructuring inside Foturan glass by femtosecond laser, *Riken Review*, 50(5), 101–106, 2003.
- [21] Cho, S. . H., H. Kumagai, und K. Midorikawa, Time-resolved dynamics of plasma formation and refractive index modification in silica glasses excited by a femtosecond laser, *Riken Review*, 50(50), 488, 2003.



- 
- [22] Contamac Ltd., <http://www.contamac.com/Products/Hydrophilic/Contaflex-FDA.aspx>, 13.01.2017.
- [23] Couairon, A., und A. Mysyrowicz, Femtosecond filamentation in transparent media, *Physics Reports*, 441(2-4), 47–189, 2007.
- [24] Courrol, L. C., R. E. Samad, L. Gomes, I. M. Ranieri, S. L. Baldochi, A. Z. de Freitas, und N. D. V. Junior, Color center production by femtosecond pulse laser irradiation in LiF crystals, *Optics Express*, 12(2), 288–293, 2004.
- [25] Deng, G., G. Feng, K. Liu, und S. Zhou, Temperature dependence of laser-induced micro/nanostructures for femtosecond laser irradiation of silicon., *Applied Optics*, 53(14), 3004–9, 2014.
- [26] Dickinson, J. T., S. C. Langford, S. M. Avanesyan, und S. Orlando, Color center formation in KCl and KBr single crystals with femtosecond laser pulses, *Applied Surface Science*, 253(19), 7874–7878, 2004.
- [27] Dieing, T., O. Hollricher, und J. Toporski, *Confocal Raman Microscopy*, 1. Auflage, Springer-Verlag, 2010.
- [28] Diels, J. C., und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, 2. Auflage, Academic Press, 2006.
- [29] Ding, L., Micro-processing of Polymers and Biological Materials Using High Repetition Rate Femtosecond Laser Pulses, Dissertation, University of Rochester, 2009.
- [30] Ding, L., R. Blackwell, J. F. Kunzler, und W. H. Knox, Large refractive index change in silicone-based and non-silicone-based hydrogel polymers induced by femtosecond laser micro-machining., *Optics Express*, 14(24), 11.901–11.909, 2006.
- [31] Donaldson, K. E., R. Braga-Mele, F. Cabot, R. Davidson, D. K. Dhaliwal, R. Hamilton, M. Jackson, L. Patterson, K. Stonecipher, und S. H. Yoo, Femtosecond laser-assisted cataract surgery, *Journal of Cataract and Refractive Surgery*, 39(11), 1753–1763, 2013.
- [32] Eaton, S., H. Zhang, P. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, und A. Arai, Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate., *Optics Express*, 13(12), 4708–4716, 2005.
- [33] Edmund Optics Ltd., <https://www.edmundoptics.de/optics/optical-filters/shortpass-edge-filters/dichroic-shortpass-filters/86694/>, 17.03.2017.

- 
- [34] Edwards, C., B. Bhaduri, B. G. Griffin, L. L. Goddard, und G. Popescu, Epi-illumination diffraction phase microscopy with white light, *Optics Letters*, 39(21), 6162, 2014.
  - [35] Eichler, J., und H. J. Eichler, *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, 6. Auflage, Springer-Verlag, 2006.
  - [36] Fan, C. H., und J. P. Longtin, Modeling optical breakdown in dielectrics during ultrafast laser processing, *Applied Optics*, 40, 3124–3131, 2001.
  - [37] Farjo, A. A., A. Sugar, S. C. Schallhorn, P. A. Majmudar, D. J. Tanzer, W. B. Trattler, J. B. Cason, K. E. Donaldson, und G. D. Kymionis, Femtosecond lasers for LASIK flap creation: A report by the American academy of ophthalmology, *Ophthalmology*, 120(3), e5–e20, 2013.
  - [38] Ferrer, A., D. Jaque, J. Siegel, A. R. De La Cruz, und J. Solis, Origin of the refractive index modification of femtosecond laser processed doped phosphate glass, *Journal of Applied Physics*, 109(9), 1–5, 2011.
  - [39] Fibich, G., und A. L. Gaeta, Critical power for self-focusing in bulk media and in hollow waveguides., *Optics Letters*, 25(5), 335–337, 2000.
  - [40] Fisher, R. F., und B. E. Pettet, Presbyopia and the water content of the human crystalline lens, *Journal of Physiology*, (234), 443–447, 1973.
  - [41] Gandara-Montano, G. A., A. Ivansky, D. E. Savage, J. D. Ellis, und W. H. Knox, Femtosecond laser writing of freeform gradient index microlenses in hydrogel-based contact lenses, *Optical Materials Express*, 5(10), 2257, 2015.
  - [42] Ganin, D., A. Z. Obidin, K. Lapshin, und S. K. Vartapetov, Femtosecond Laser Fabrication of Periodical Structures in Bulk of Transparent Dielectrics, *Physics Procedia*, 73, 67–73, 2015.
  - [43] Gattass, R. R., Femtosecond-laser interactions with transparent materials: applications in micromachining and supercontinuum generation, Dissertation, Harvard University, 2006.
  - [44] Giniunas, L., Processing of transparent materials with ultra short pulse lasers, *8th International Conference on Photonic Technologies LANE 2014*, SS. 5–8, 2014.
  - [45] Girshovitz, P., und N. T. Shaked, Doubling the field of view in off-axis low-coherence interferometric imaging, *Light: Science & Applications*, 3(3), e151, 2014.

- [46] Golmohamadi, M., und K. J. Wilkinson, Diffusion of ions in a calcium alginate hydrogel-structure is the primary factor controlling diffusion, *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 82–87, 2013.
- [47] Goodman, J. W., *Introduction to Fourier Optics*, 2. Auflage, McCraw-Hill, New York, 1996.
- [48] Gross, H., *Handbook of optical systems: Survey of Optical Instruments*, 4. Auflage, WILEY-VCH Verlag, 2008.
- [49] Hammer, D. X., R. Eiserer, G. D. Noojin, S. A. Boppart, P. Kennedy, und W. P. Roach, Temperature dependence of laser induced breakdown, *Proc. of SPIE*, 2134A(January), 24–27, 1994.
- [50] Hammer, D. X., E. D. Jansen, M. Frenz, G. D. Noojin, R. J. Thomas, J. Noack, A. Vogel, B. A. Rockwell, und A. J. Welch, Shielding properties of laser-induced breakdown in water for pulse durations from 5 ns to 125 fs, *Applied Optics*, 36(22), 5630, 1997.
- [51] Hartwig, A., S. Kheterpal, J. Dermott, und C. O'Donnell, Laser-assisted cataract surgery : an overview, *Optometry in Practice*, 15(2), 49–56, 2014.
- [52] Heberle, J., F. Klämpfl, I. Alexeev, und M. Schmidt, Ultrashort Pulse Laser Cutting of Intraocular Lens Polymers, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 9(2), 103–107, 2014.
- [53] Hecht, E., *Optik*, 4. Auflage, Oldenbourg-Verlag, 2005.
- [54] Heisterkamp, A., Einsatz ultrakurzer Laserpulse in der refraktiven Laserchirurgie, Dissertation, 2002.
- [55] Hering, E., R. Martin, und M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, 9. Auflage, Springer-Verlag, 2004.
- [56] Huang, H., L. M. Yang, und J. Liu, Femtosecond fiber laser direct writing of optical waveguide in glasses, *Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments*, d, 2011.
- [57] Ionin, A. A., N. G. Iroshnikov, O. G. Kosareva, A. V. Larichev, D. V. Mokrousova, N. A. Panov, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, und E. S. Sunchugasheva, Filamentation of femtosecond laser pulses governed by variable wavefront distortions via a deformable mirror, *Journal of the Optical Society of America B*, 30(8), 2257, 2013.

- 
- [58] Juhasz, T., G. A. Kastis, C. Suarez, Z. Bor, und W. E. Bron, Time-Resolved Observations of Shock Waves and Cavitation Bubbles Generated by Femtosecond Laser Pulses in Corneal Tissue and Water, *Lasers in Surgery and Medicine*, 19:23(31), 1996.
- [59] Kasarova, S. N., N. G. Sultanova, und I. D. Nikolov, Temperature dependence of refractive characteristics of optical plastics, *Journal of Physics: Conference Series*, 253, 012.028, 2010.
- [60] Kazansky, P. G., W. Yang, E. Bricchi, J. Bovatsek, und A. Arai, "Quill"writing with ultrashort light pulses in transparent optical materials, *Applied Physics Letters*, 90(151120), 23–25, 2007.
- [61] Keldysh, L. V., Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Soviet Physics JETP*, 20(5), 1307–1314, 1965.
- [62] Kelley, P. L., Self-focusing of optical beams, *Physical Review Letters*, 15(26), 1005, 1965.
- [63] Kemper, B., P. Langehanenberg, und G. von Bally, Digital Holographic Microscopy: A New Method for Surface Analysis and Marker-Free Dynamic Life Cell Imaging, *Optik & Photonik*, 2(2), 41–44, 2007.
- [64] Kemper, B., A. Vollmer, C. E. Rommel, J. Schnekenburger, und G. von Bally, Simplified approach for quantitative digital holographic phase contrast imaging of living cells., *Journal of Biomedical Optics*, 16(February), 026.014, 2011.
- [65] Kennedy, P. K., A First-Order Model for Computation of Laser-Induced Breakdown Thresholds in Ocular and Aqueous Media: Part I Theory, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 31(12), 2241–2249, 1995.
- [66] Kennedy, P. K., D. X. Hammer, und B. A. Rockwell, Laser-induced breakdown in aqueous media, *Progress in Quantum Electronics*, 21(3), 155–248, 1997.
- [67] Kim, M. K., Principles and techniques of digital holographic microscopy, *SPIE Reviews*, 1(1), 018.005, 2010.
- [68] Kim, M. K., L. Yu, und C. J. Mann, Digital Holography and Multi- Wavelength Interference Techniques, in *Digital Holography and Three Dimensional Display: Principles and Applications*, editiert von T. C. Poon, SS. 51–72, Springer US, 2006.

- 
- [69] Kiselev, S. B., Kinetic boundary of metastable states in superheated and stretched liquids, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 269(2), 252–268, 1999.
- [70] Kiselev, S. B., Physical Limit of Stability in Supercooled Liquids, *International Journal of Thermophysics*, 22(5), 1421–1433, 2001.
- [71] Kniggendorf, A.-K., M. Meinhardt-Wollweber, X. Yuan, B. Roth, A. Seifert, N. Fertig, und C. Zeilinger, Temperature-sensitive gating of hCx26: high-resolution Raman spectroscopy sheds light on conformational changes., *Biomedical Optics Express*, 5(7), 2054–2065, 2014.
- [72] Kniggendorf, A. K., R. Nogueira, C. Kelb, P. Schadzek, M. Meinhardt-Wollweber, A. Ngezahayo, und B. Roth, Confocal Raman microscopy and fluorescent in situ hybridization ??? A complementary approach for biofilm analysis, *Chemosphere*, 161, 112–118, 2016.
- [73] Koenig, K., I. Riemann, P. Fischer, und K. J. Halbhuber, Intracellular nanosurgery with near infrared femtosecond laser pulses., *Cellular and molecular biology (Noisy-le-Grand, France)*, 45(2), 195–201, 1999.
- [74] Korte, F., J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, und B. N. Chichkov, Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 77(2), 229–235, 2003.
- [75] Krueger, R. R., Ultrashort pulse lasers treating the crystalline lens, *Transactions of the American Ophthalmological Society*, 110, 130–165, 2012.
- [76] Kruer, W. L., *The Physics of Laser Plasma Interactions*, 1. Auflage, Westview Press book, 2003.
- [77] Krylov, V., A. Rebane, A. G. Kalintsev, H. Schwoerer, und U. P. Wild, Second-harmonic generation of amplified femtosecond Ti : sapphire laser pulses, *Optics Letters*, 20(2), 198–200, 1995.
- [78] Kuehn, J., F. Charriere, T. Colomb, E. Cuhe, Y. Emery, und C. Depeursinge, Digital holographic microscopy for nanometric quality control of micro-optical components, *Proc. of SPIE*, 2007.
- [79] Lai, J.-Y., T.-P. Wang, Y.-T. Li, und I.-H. Tu, Synthesis, characterization and ocular biocompatibility of potential keratoprosthetic hydrogels based on photopolymerized poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-copoly(acrylic acid), *Journal of Materials Chemistry*, 22(5), 1812–1823, 2012.

- 
- [80] Langehanenberg, P., G. Bally, und B. Kemper, Autofocusing in digital holographic microscopy, *3D Research*, 2(1), 1–11, 2011.
- [81] Lenzner, M., J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, und F. Krausz, Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics, *Physical Review Letters*, 80, 4076–4079, 1998.
- [82] Leviton, D. B., und B. J. Frey, Temperature-dependent absolute refractive index measurements of synthetic fused silica, *Proc. of SPIE*, 6273, 11, 2006.
- [83] Liebling, M., T. Blu, E. Cuche, P. Marquet, C. Depeursinge, und M. Unser, A novel non-diffractive reconstruction method for digital holographic microscopy, *Proceedings IEEE International Symposium on Biomedical Imaging*, SS. 625–628, 2002.
- [84] Linz, N., S. Freidank, X. Liang, J. Noack, G. Paltauf, und A. Vogel, Roles of tunneling, multiphoton ionization, and cascade ionization for optical breakdown in aqueous media, *Tech. Rep. 0704*, 2009.
- [85] Linz, N., S. Freidank, X. X. Liang, H. Vogelmann, T. Trickl, und A. Vogel, Wavelength dependence of nanosecond infrared laser-induced breakdown in water: Evidence for multiphoton initiation via an intermediate state, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 91(13), 1–10, 2015.
- [86] Linz, N., S. Freidank, X. X. Liang, und A. Vogel, Wavelength dependence of femtosecond laser-induced breakdown in water and implications for laser surgery, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 94(2), 2016.
- [87] LLS ROWIAK LaserLabSolutions GmbH, <http://www.lls-rowiak.de/index.php?id=19>, 13.01.2017.
- [88] Lonzaga, J. B., S. M. Avanesyan, S. C. Langford, und J. T. Dickinson, Color center formation in soda-lime glass with femtosecond laser pulses, *Journal of Applied Physics*, 94(7), 4332–4340, 2003.
- [89] Lubatschowski, H., Laser Microtomy, *Optik & Photonik*, 2(2), 49–51, 2007.
- [90] Lubatschowski, H., Overview of commercially available femtosecond lasers in refractive surgery., *Journal of Refractive Surgery*, 24, S102–S107, 2008.
- [91] Lubatschowski, H., Update Femtosekundenlaser-Technologien in der Augenheilkunde, *Klinische Monatsblätter für Augenheilkunde*, 230(12), 1207–1212, 2013.

- 
- [92] Marburger, J. H., Self-focusing: Theory, *IQEC, International Quantum Electronics Conference Proceedings*, 4, 35–110, 1975.
- [93] Masters, B. R., und P. T. C. So, *Handbook of Biomedical Nonlinear Optical Microscopy*, 1. Auflage, Oxford University Press, 2008.
- [94] Matsuo, S., und S. Hashimoto, Spontaneous formation of 10- $\mu$ m-scale periodic patterns in transverse-scanning femtosecond laser processing, *Optics Express*, 23(1), 165, 2015.
- [95] Mayer, W. J., O. K. Klaproth, F. H. Hengerer, und T. Kohnen, Femtosekundenlaser für die Katarakt- und refraktive Linsen Chirurgie, *Der Ophthalmologe*, 111(1), 69–73, 2014.
- [96] Meschede, D., *Optik, Licht und Laser*, 3. Auflage, Vieweg und Teubner-Verlag, 2008.
- [97] Miclea, M., U. Skrzypczak, S. Faust, F. Fankhauser, H. Graener, und G. Seifert, Nonlinear refractive index of porcine cornea studied by z-scan and self-focusing during femtosecond laser processing, *Optics Express*, 18(4), 3700–3707, 2010.
- [98] Miese, C. T., M. J. Withford, und A. Fuerbach, Femtosecond laser direct-writing of waveguide Bragg gratings in a quasi cumulative heating regime, *Optics Express*, 19(20), 19.542–19.550, 2011.
- [99] Mikami, K., S. Motokoshi, T. Somekawa, T. Jitsuno, M. Fujita, und K. A. Tanaka, Temperature dependence of laser-induced damage threshold of optical coatings at different pulse widths, *Optics Express*, 21(23), 28.719–28.728, 2013.
- [100] Mirkov, M., E. A. Sherr, R. A. Sierra, J. R. Lloyd, und E. Tanghetti, Analytical modeling of laser pulse heating of embedded biological targets: An application to cutaneous vascular lesions, *Journal of Applied Physics*, 99(11), 2006.
- [101] Murphy, D. B., und M. W. Davidson, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*, 2. Auflage, Wiley-Blackwell Verlag, 2013.
- [102] Musgraves, J. D., K. Richardson, und H. Jain, Laser-induced structural modification, its mechanisms, and applications in glassy optical materials, *Optical Materials*, 1(5), 921–935, 2011.
- [103] National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=868-77-9>, 29.03.2017.

- 
- [104] Navarro, R., J. Santamaria, und J. Bescos, Accommodation-dependent model of the human eye with aspherics, *Journal of the Optical Society of America*, 2(8), 1273, 1985.
- [105] Newport Corporation, <https://www.newport.com/p/10CGA-1000>, 17.03.2017.
- [106] Nibbering, E. T. J., M. A. Franco, B. S. Prade, G. Grillon, C. Leblanc, und A. Mysyrowicz, Measurement of the Nonlinear Refractive-Index of Transparent Materials by Spectral-Analysis after Nonlinear Propagation, *Optics Communications*, 119(5-6), 479–484, 1995.
- [107] Niemz, M. H., *Laser-Tissue Interactions*, 3. Auflage, Springer-Verlag, 2007.
- [108] Noack, J., und A. Vogel, Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of the - Quantum Electronics, *IEEE Journal of, IEEE Journal of Quantum Electronics*, 35(8), 1–12, 1999.
- [109] Noack, J., D. X. Hammer, G. D. Noojin, B. a. Rockwell, und A. Vogel, Influence of pulse duration on mechanical effects after laser-induced breakdown in water, *Journal of Applied Physics*, 83(12), 7488–7495, 1998.
- [110] Nuzzo, V., M. Savoldelli, J.-M. Legeais, und K. Plamann, Self-focusing and spherical aberrations in corneal tissue during photodisruption by femtosecond laser., *Journal of Biomedical Optics*, 15(June), 038.003, 2010.
- [111] Ohmura, E., Temperature Rise of Silicon Due to Absorption of Permeable Pulse Laser, in *Heat Transfer - Engineering Applications*, editiert von V. Vikhrenko, InTech, 2011.
- [112] Oujja, M., S. Pérez, E. Fadeeva, J. Koch, B. N. Chichkov, und M. Castillejo, Three dimensional microstructuring of biopolymers by femtosecond laser irradiation, *Applied Physics Letters*, 95(26), 2009.
- [113] Philip, J., C. D’Amico, G. Cheriaux, A. Couairon, B. Prade, und A. Mysyrowicz, Amplification of femtosecond laser filaments in Ti:Sapphire, *Physical Review Letters*, 95(16), 10–14, 2005.
- [114] Plamann, K., F. Aptel, C. L. Arnold, a. Courjaud, C. Crotti, F. Deloison, F. Druon, P. Georges, M. Hanna, J.-M. Legeais, F. Morin, É. Mottay, V. Nuzzo, D. a. Peyrot, und M. Savoldelli, Ultrashort pulse laser surgery of the cornea and the sclera, *Journal of Optics*, 12, 084,002, 2010.



- 
- [115] Ponader, C. W., J. F. Schroeder, und A. M. Streltsov, Origin of the refractive-index increase in laser-written waveguides in glasses, *Journal of Applied Physics*, 103(6), 2008.
- [116] Przibilla, S., Sensing dynamic cytoplasm refractive index changes of adherent cells with quantitative phase microscopy using incorporated microspheres as optical probes, *Journal of Biomedical Optics*, 17(9), 097.001, 2012.
- [117] Raizer, Y. P., Breakdown and Heating of Gases Under the Influence of a Laser Beam, *Soviet Physics Uspekhi*, 8(5), 650–673, 1966.
- [118] Reinstein, D. Z., T. J. Archer, und M. Gobbe, The history of LASIK., *Journal of Refractive Surgery*, 28(4), 291–8, 2012.
- [119] Reinstein, D. Z., T. J. Archer, und M. Gobbe, Small incision lenticule extraction (SMILE) history, fundamentals of a new refractive surgery technique and clinical outcomes, *Eye and Vision*, 1(1), 3, 2014.
- [120] Riau, A. K., Y. C. Liu, N. C. Lwin, H. P. Ang, N. Y. S. Tan, G. H. F. Yam, D. T. Tan, und J. S. Mehta, Comparative Study of nJ- and  $\mu$ J-Energy Level Femtosecond Lasers: Evaluation of Flap Adhesion Strength, Stromal Bed Quality, and Tissue Responses, *Investigative Ophthalmology and Visual Science*, 55(5), 3186–3194, 2014.
- [121] Richter, S., S. Döring, F. Burmeister, F. Zimmermann, A. Tünnermann, und S. Nolte, Formation of periodic disruptions induced by heat accumulation of femtosecond laser pulses, *Optics Express*, 21(13), 15.452–15.463, 2013.
- [122] Rinehart, M. T., N. T. Shaked, N. J. Jenness, R. L. Clark, und A. Wax, Simultaneous two-wavelength transmission quantitative phase microscopy with a color camera, *Optics Letters*, 35(15), 2612–2614, 2010.
- [123] Sakakura, M., M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, und K. Hirao, Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass, *Optics Express*, 15(9), 5674–5686, 2007.
- [124] Saliminia, A., N. T. Nguyen, S. L. Chin, und R. Vallée, Densification of silica glass induced by 0.8 and 1.5  $\mu$ m intense femtosecond laser pulses, *Journal of Applied Physics*, 99(9), 0–5, 2006.
- [125] Salomao, M. Q., und S. E. Wilson, Femtosecond laser in laser in situ keratomileusis, *Journal of Cataract and Refractive Surgery*, 36(6), 1024–1032, 2010.

- 
- [126] Samad, R. E., L. C. Courrol, A. B. Lugão, A. Z. de Freitas, und N. D. Vieira, Production of color centers in PMMA by ultrashort laser pulses, *Radiation Physics and Chemistry*, 79(3), 355–357, 2010.
- [127] Sanchez, I., R. Martin, F. Ussa, und I. Fernandez-Bueno, The parameters of the porcine eyeball, *Graefe's Archive for Clinical and Experimental Ophthalmology*, 249(4), 475–482, 2011.
- [128] Sato, H., M. Yui, und H. Yoshikawa, Ionic Diffusion Coefficients of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  and  $\text{TcO}_4^-$  in Free Water Determined from Conductivity Measurements, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 33(12), 950–955, 1996.
- [129] Scally, S., W. Davison, und H. Zhang, Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films, *Analytica Chimica Acta*, 558(1-2), 222–229, 2006.
- [130] Schaffer, C. B., Interaction of Femtosecond Laser Pulses with Transparent Materials, Dissertation, Harvard University, 2001.
- [131] Schiebener, P., J. Straub, J. M. H. Levelt Sengers, und J. S. Gallagher, Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density, 1990.
- [132] Schmidt, U., S. Hild, W. Ibach, und O. Hollricher, Characterization of thin polymer films on the nanometer scale with confocal Raman AFM, *Macromolecular Symposia*, 230, 133–143, 2005.
- [133] Scholze, H., *Glass*, 1. Auflage, Springer-Verlag, 1991.
- [134] Schumacher, S., Entwicklung einer Ultrakurzpuls-Laserapplikationseinheit zur Behandlung der Altersweitsichtigkeit, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [135] Schwarz, H. R., *Numerische Mathematik*, 4. Auflage, B. G. Teubner Verlag, 1997.
- [136] Seiler, T., Innovationen in der refraktiven Laserchirurgie 2014, *Ophthalmologie*, 111(6), 539–542, 2014.
- [137] Seuthe, T., A. Mermillod-Blondin, M. Grehn, J. Bonse, L. Wondraczek, und M. Eberstein, Structural relaxation phenomena in silicate glasses modified by irradiation with femtosecond laser pulses, *Scientific Reports*, 7(January), 43,815, 2017.

- 
- [138] Shah, L., F. Yoshino, A. Arai, S. Eaton, H. Zhang, S. Ho, und P. R. Herman, MHz-rate ultrafast fiber laser for writing of optical waveguides in Silica glasses, *Proc. of SPIE*, 5714, 253–260, 2005.
- [139] Shaltev, M. V., Untersuchung der Puls-zu-Puls Wechselwirkung in Hydroxyethylen Methacrylat, Diplomarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [140] Shen, N., Photodisruption in biological tissues and single cells using femtosecond laser pulses, Dissertation, Harvard University, 2001.
- [141] Shen, Y. R., *The Principles of Nonlinear Optics*, 1. Auflage, Wiley-Interscience, 1984.
- [142] Shlenov, S. A., A. A. Dergachev, A. A. Ionin, V. P. Kandidov, D. V. Mokrousova, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, E. S. Sunchugasheva, und A. P. Shustikova, Femtosecond laser filament and plasma channels in focused beam in air, *Proc. of SPIE*, 9447(January), 944,717, 2015.
- [143] Siiman, L. A., und L. B. Glebov, Color center generation in sodium-calcium silicate glass by nanosecond and femtosecond laser pulses, *Proc. of SPIE*, 5991, 2005.
- [144] Smith, W. L., *Handbook of laser science and technology, Vol. III: Optical materials, Part 1: Nonlinear optical properties/radiation damage*, 1. Auflage, CRC Press, 1986.
- [145] Stolarski, D. J., J. Hardman, C. M. Bramlette, G. D. Noojin, R. J. Thomas, B. A. Rockwell, und W. P. Roach, Integrated light spectroscopy of laser induced breakdown in aqueous media, *Proc. of SPIE*, 2391(100), 1995.
- [146] Streltsov, A. M., und N. F. Borrelli, Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses, *Journal of Optical Society of America B*, 19(10), 2496, 2002.
- [147] Subedi, D., D. Adhikari, U. Joshi, H. N. Poudel, und B. Niraula, Study of Temperature and Concentration Dependence of Refractive Index of Liquids using a Novel Technique, *Journal of Science, Engineering and Technology*, 2(1), 1–7, 2006.
- [148] Tabandeh, H., G. M. Thompson, P. Heyworth, S. Dorey, a. J. Woods, und D. Lynch, Water content, lens hardness and cataract appearance., *Eye*, 8, 125–129, 1994.

- 
- [149] Takeda, M., H. Ina, und S. Kobayashi, Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry, *Journal of the Optical Society of America*, 72(1), 156, 1982.
- [150] Tan, D., K. N. Sharafudeen, Y. Yue, und J. Qiu, Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications, *Progress in Materials Science*, 76, 154–228, 2016.
- [151] Tél, A., R. A. Bauer, Z. Varga, und M. Zrínyi, Heat conduction in poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels, *International Journal of Thermal Sciences*, 85, 47–53, 2014.
- [152] Terakawa, M., E. Toratani, T. Shirakawa, und M. Obara, Fabrication of a void array in dielectric materials by femtosecond laser micro-processing for compact photonic devices, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 100(4), 1041–1047, 2010.
- [153] Thormählen, I., J. Straub, und U. Grigull, Refractive Index of Water and Its Dependence on Wavelength, Temperature, and Density, 1985.
- [154] Tinne, N., Wechselwirkung fs-Laser-induzierter Kavitationsblasen bei der Gewebedissektion in der Ophthalmologie, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2014.
- [155] Tinne, N., S. Schumacher, V. Nuzzo, C. L. Arnold, H. Lubatschowski, und T. Ripken, Interaction dynamics of spatially separated cavitation bubbles in water., *Journal of Biomedical Optics*, 15(December), 068.003, 2010.
- [156] Topag Lasertechnik GmbH, <http://www.topag.de/de/komponenten-114/kristalle.html?pid=887&sid=917:Nichtlineare-Kristalle>, 17.03.2017.
- [157] Toratani, E., M. Kamata, und M. Obara, Self-organization of nano-void array for photonic crystal device, *Microelectronic Engineering*, 83(4-9 SPEC. ISS.), 1782–1785, 2006.
- [158] University of Colorado, Boulder, [http://www.colorado.edu/geography/class\\_homepages/geog\\_4023\\_s07/labs/html/PDE\\_lab.html](http://www.colorado.edu/geography/class_homepages/geog_4023_s07/labs/html/PDE_lab.html), 24.11.2016.
- [159] Vailionis, A., E. G. Gamaly, V. Mizeikis, W. Yang, A. V. Rode, und S. Juodkazis, Evidence of superdense aluminium synthesized by ultrafast microexplosion, *Nature Communications*, 2(May), 445, 2011.
- [160] van Stroe-Biezen, S. A. M., F. M. Everaerts, L. J. J. Janssen, und R. A. Tacken, Diffusion coefficients of oxygen, hydrogen peroxide and glucose in a hydrogel, *Analytica Chimica Acta*, 273(1-2), 553–560, 1993.

- 
- [161] Vartapetov, S. K., D. V. Ganin, K. E. Lapshin, und A. Z. Obidin, Femtosecond-laser fabrication of cyclic structures in the bulk of transparent dielectrics, *Quantum Electronics*, 45(8), 725–730, 2015.
- [162] Vega, F., J. Armengol, V. Diez-Blanco, J. Siegel, J. Solis, B. Barcones, A. Prez-Rodriguez, und P. Loza-Alvarez, Mechanisms of refractive index modification during femtosecond laser writing of waveguides in alkaline lead-oxide silicate glass, *Applied Physics Letters*, 87(2), 1–3, 2005.
- [163] Veith, S., Simulierung des Verlaufs von Femtosekundenlaserstrahlung nach laserinduzierter Materialänderung, Bachelorarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2012.
- [164] Vilupuru, A. S., und A. Glasser, Optical and biometric relationships of the isolated pig crystalline lens, *Ophthalmic and Physiological Optics*, 21(4), 296–311, 2001.
- [165] Vitek, D. N., E. Block, Y. Bellouard, D. E. Adams, S. Backus, D. Kleinfeld, C. G. Durfee, und J. A. Squier, Spatio-temporally focused femtosecond laser pulses for nonreciprocal writing in optically transparent materials., *Optics Express*, 18(24), 24.673–24.678, 2010.
- [166] Vogel, A., Optical Breakdown in Water and Ocular Media, and its Use for Intraocular Photodisruption, Habilitation, Medical University of Luebeck, 1998.
- [167] Vogel, A., K. Nahen, D. Theisen, und J. Noack, Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd:YAG laser pulses - Part I: Optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 2(4), 847–859, 1996.
- [168] Vogel, A., J. Noack, K. Nahen, D. Theisen, S. Busch, U. Parlitz, D. X. Hammer, G. D. Noojin, B. Rockwell, und R. Birngruber, Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 68(2), 271–280, 1999.
- [169] Vogel, A., J. Noack, G. Hüttmann, und G. Paltauf, Femtosecond-laser-produced low-density plasmas in transparent biological media: A tool for the creation of chemical, thermal and thermomechanical effects below the optical breakdown threshold, *Proc. of SPIE*, 4633, 202–216, 2002.
- [170] Vogel, A., J. Noack, G. Hüttman, und G. Paltauf, Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 81(8), 1015–1047, 2005.

- 
- [171] Vogel, A., N. Linz, S. Freidank, und G. Paltauf, Femtosecond-Laser-Induced Nanocavitation in Water: Implications for Optical Breakdown Threshold and Cell Surgery, *Physical Review Letters*, 100(3), 2008.
- [172] Wang, H., und A. M. Weiner, Efficiency of Short-Pulse Type-I Second-Harmonic Generation With Simultaneous Spatial Walk-Off, Temporal Walk-Off, and Pump Depletion, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 39(12), 1600–1618, 2003.
- [173] Wax, R. M., und G. W. Cleek, The Effect of Temperature and Pressure on the Refractive Index of Some Oxide Glasses, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 77A(6), 755–763, 1973.
- [174] Widder, D., *The heat equation*, Academic Press, 1975.
- [175] Williams, F., S. P. Varna, und S. Hillenius, Liquid water as a lone-pair amorphous semiconductor, *The Journal of Chemical Physics*, 64(4), 1549–1554, 1976.
- [176] Wortmann, D., M. Ramme, und J. Gottmann, Refractive index modification using fs-laser double pulses., *Optics Express*, 15(16), 10.149–10.153, 2007.
- [177] Wu, W., N. G. Liang, C. H. Gan, und G. Yu, Numerical investigation on laser transformation hardening with different temporal pulse shapes, *Surface and Coatings Technology*, 200(8), 2686–2694, 2006.
- [178] Xu, L., Femtosecond laser processing of ophthalmic materials and ocular tissues: a novel approach for non-invasive vision correction, Dissertation, University of Rochester, 2013.
- [179] Xu, L., und W. H. Knox, Lateral gradient index microlenses written in ophthalmic hydrogel polymers by femtosecond laser micromachining, *Optical Materials Express*, 1(8), 1416, 2011.
- [180] Xu, L., W. H. Knox, M. DeMagistris, N. Wang, und K. R. Huxlin, Noninvasive Intratissue Refractive Index Shaping (IRIS) of the Cornea with Blue Femtosecond Laser Light, *Investigative Ophthalmology and Visual Science*, 52(11), 8148–8155, 2011.
- [181] Yahata, K., K. Yamamoto, und E. Ohmura, Crack propagation analysis in laser scribing of glass, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 5(2), 109–114, 2010.

- 
- [182] Ying, L., Phase unwrapping, *Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering*, 24, 1–11, 2006.
- [183] Zhang, J.-Y., J. Y. Huang, H. Wang, K. S. Wong, und G. K. Wong, Second-harmonic generation from regeneratively amplified femtosecond laser pulses in BBO and LBO crystals, *Journal of the Optical Society of America B*, 15(1), 200, 1998.





## Anhang

### Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle im Dielektrikum

Im folgenden Abschnitt werden die grundlegenden Effekte beschrieben, wenn eine elektromagnetische Welle, auf ein optisch transparentes Dielektrikum trifft. Der lineare und komplexe Brechungsindex wird vorgestellt und dessen Auswirkungen wie Absorption oder Brechung.

Licht wird im Wellenmodell als transversale, elektromagnetische Welle mit einer elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  und einer senkrecht dazu stehenden magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  beschrieben [35]. Beide Felder besitzen die gleiche Frequenz und die gleiche axiale Ausbreitungsrichtung, definiert durch den Wellenvektor  $\vec{k}$ . Die Funktion für die elektrische Feldstärke in Abhängigkeit des Ortes  $\vec{r}$  und der Zeit  $t$  wird als ebene Welle

$$E(\vec{r}, t) = E_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} - \varphi_0)}, \quad (36)$$

mit der Amplitude des elektrischen Feldes  $E_0$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Anfangsphase  $\varphi_0$  dargestellt [35]. Ferner gilt, dass der Betrag des Wellenvektors  $|\vec{k}|$  die Wellenzahl  $k = \frac{n' 2\pi}{\lambda}$ , mit der Wellenlänge des Lichts  $\lambda$  und dem Brechungsindex  $n'$  ist [35]. Die Kreisfrequenz lässt sich mit der Frequenz des Lichts  $\nu$  durch  $\omega = 2\pi\nu$  berechnen. Zudem gilt für die Ausbreitung der ebenen Lichtwelle im Vakuum der Zusammenhang  $c_0 = \nu\lambda$ , mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum von ca.  $3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$  [35]. Diese transversale, elektromagnetische Welle benötigt kein Medium zur Ausbreitung. Propagiert es durch ein optisch transparentes Medium, wie Luft, Wasser oder Gewebe, werden die Elektronen durch das Lichtfeld in Schwingung versetzt [53]. Das Atom fungiert als oszillierender Dipolstrahler und emittiert Licht der gleichen Frequenz aber anderer Phase als die ursprüngliche Welle [53]. Dies führt zu einer Reduktion der Phasengeschwindigkeit. Die lokale Lichtgeschwindigkeit  $c_r$  ist mit dem linearen Brechungsindex des Mediums  $n'$  durch  $c_r = \frac{c_0}{n'}$  verknüpft [35]. Für Licht im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich ist der lineare Brechungsindex in Gläsern, Polymeren und Gewebe größer gleich 1 [53]. Der Brechungsindex ist eine Materialkonstante, welche die Auswirkung des Materials auf die elektromagnetische Welle widerspiegelt. Es gilt  $n' = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$ , mit der Permittivitätszahl  $\varepsilon_r$  und der Permeabilitätszahl  $\mu_r$  des entsprechenden Mediums.

Ferner lässt sich aus dem Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke die messbare Größe der Intensität  $I$  durch  $I = \frac{1}{2} c_0 \varepsilon_0 |E|^2$ , mit der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_0$  bestimmen [96].

### Polarisation des Mediums, Lichtbrechung und Absorption

Bei der Propagation von Licht durch ein Medium übt das elektromagnetische

Feld des Lichts eine Kraft auf die Ladungsträger der Atome im Medium aus [53]. Entsprechend der elektrischen Feldstärke findet somit eine zeitliche und räumliche Ladungsverschiebung der Elektronen und Protonen, d.h. eine dynamische Polarisierung, statt [53]. Da die Protonen aufgrund der starken Wechselwirkung eine deutlich größere Bindungsenergie im Kern besitzen, wirkt sich das Lichtfeld hauptsächlich auf die schwächer gebundenen Elektronen aus [27]. Das Atom fungiert mit den Elektronen als bewegliche Ladungsträger als Dipolstrahler und stellt somit die Quelle einer eigenen elektromagnetischen Sekundärwelle da [53]. Die Sekundärwellen aller angeregten Dipole des Materials interferieren mit der ursprünglich eingestrahlten elektromagnetischen Primärwelle des Lichtes [53]. Die resultierende Welle kann eine andere Ausbreitungsrichtung als die Primärwelle besitzen. Somit kann eine Lichtbrechung hervorgerufen werden [53].

Des Weiteren kann der Betrag der resultierenden elektromagnetischen Welle geringer sein als der Betrag der Primärwelle, was der Absorption der Energie im Medium entspricht [53]. Dies ist maßgeblich der Fall, wenn die Lichtfrequenz im Bereich der Resonanzfrequenz der Ladungsträger des Materials liegt [53]. Eine dämpfungsfreie Übertragung der elektromagnetischen Welle findet lediglich im Vakuum statt [53].

Die Absorption im Medium kann durch den imaginären Anteil des komplexen Brechungsindex  $n''$  beschrieben werden. Die ebene Wellengleichung von Gleichung (36) kann somit durch den komplexen Brechungsindex mit  $n = n' + i n''$  zu [96]

$$E(\vec{r}, t) = E_0 e^{-i(\omega t - n' \vec{k} \vec{r} - \varphi_0)} e^{-n'' \vec{k} \vec{r}} \quad (37)$$

ergänzt werden. Die Dämpfung erfolgt hierbei entsprechend des Lambert-Beerschen Gesetzes mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha_r = 2 n'' k_z$  [96]. Die Intensität ist wie bereits erwähnt proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes. Somit ergibt sich das Lambert-Beersche Gesetz der Dämpfung in Ausbreitungsrichtung  $z$  mit  $I(z) = I_0 e^{-2 n'' k_z z}$  [96].

Niedrige und moderate Feldstärken führen lediglich zu einer Dipolbildung und Polarisierung des Mediums, welches wiederum eine elektromagnetische Welle mit gleicher Frequenz wie die der eingestrahlten Welle erzeugt [53]. Die Strahlen können anders gerichtet sein. Wenn Fluorophore im Material vorliegen regt die eingestrahlte Frequenz die Moleküle zur Schwingung an [93]. Fluorophore emittieren Licht mit einer geringeren Frequenz als die Anregungsfrequenz [93].

Höhere Feldstärken des eingestrahlten Lichtes können auch zu Anregungen hoher harmonischer Frequenzen der emittierenden Dipole führen. Dies stellt die Grundlagen von Frequenzverdopplung, Frequenzverdreifung oder Wellenmischprozessen dar, auf die hier nicht weiter eingegangen wird, welche in der

Literatur aber ausführlich beschrieben sind [35, 53, 93].

Ferner kann aufgrund der Eigenschwingung von Molekülen das gestreute Licht mit einem zusätzlichen positiven oder negativen Versatz in ihrer Frequenz emittiert werden [93]. Dieser Stokes- oder Anti-Stokes-Shift wird für die Raman-Mikroskopie verwendet, welche in Kapitel 4.2 erläutert wird. Bei noch höheren Feldstärken des eingestrahlten Lichts wird die Bindungsenergie von Elektronen an den Atomkern überschritten und es findet eine Ionisierung statt [61]. Dem entsprechend, wie stark diese Ionisierung ist, kann ein Plasma mit einer ausreichend großen Elektronendichte vorliegen, welches zu Effekten wie Photodisruption führt [170].

## Verwendete Software

Diese Arbeit wurde mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X verfasst. Für grafische Darstellungen wurde InkScape verwendet. Die Diagramme wurden mit Qti-Plot erstellt. Zur Auswertung und Bildbearbeitung wurde ImageJ genutzt. Zur Bibliotheksverwaltung der zitierten Quellen wurde Mendeley verwendet. Viele Berechnungen, Simulationen und die Software der Digitalen Holographie wurden in Matlab (The MathWorks, Inc., USA) geschrieben, welches als Studentenversion erworben wurde. Die Simulation der Strahlpropagation erfolgte mit ZEMAX (Zemax, LLC, USA), welches von der ROWIAK GmbH und dem LZH e.V. erworben wurde.

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Emanuel Särchen
Geburtsdatum	04.03.1987
Geburtsort	Haldensleben
Eltern	Nikolaus Särchen Cordula Särchen (geb. Reiche)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

### Beruflicher Werdegang

seit 02/17	LZH Laser Akademie GmbH, Deutschland Gastdozent
seit 06/15	Laser Zentrum Hannover e.V., Deutschland Wissenschaftlicher Mitarbeiter
seit 10/11	Rowiak GmbH Hannover, Deutschland Wissenschaftlicher Mitarbeiter
11/10 - 09/11	Rowiak GmbH Hannover, Deutschland Wissenschaftliche Hilfskraft
09/10 - 10/10	University of Texas Medical Branch, Galveston, USA Freier Mitarbeiter
11/09 - 09/10	Fachhochschule Oldenburg-Ostfriesland-Wilhelmshaven, Emden, Deutschland Wissenschaftliche Hilfskraft

### Ausbildung

seit 10/2011	Promotionsstudium an der Fakultät für Mathematik und Physik der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
2009 - 2011	Masterstudium in Engineering Physics an der Carl von Os- sietzky Universität Oldenburg, Oldenburg
2006 - 2009	Bachelorstudium in Photonik an der Fachhochschule Oldenburg-Ostfriesland-Wilhelmshaven, Emden
1999 - 2006	Martin-Luther-Gymnasium, Wittenberg
1997 - 1999	Sekundarschule Rosa Luxemburg, Wittenberg
1993 - 1997	4. Grundschule Berlin Weißensee und Diesterweg Grund- schule, Wittenberg

## Liste der Veröffentlichungen

**Saerchen**, Emanuel; Wenzel, Johannes, Antonopoulos, Georgios; Krueger, Alexander; Lubatschowski, Holger; Ripken, Tammo: Time Resolved Digital-Holographic Analysis of Femtosecond Laser- Induced Photodisruption. In: Proc. of SPIE, 2016, Vol. 9706 9706Q-1

**Saerchen**, Emanuel; Biessy, Kevin; Kemper, Björn; Lubatschowski, Holger: Digital-Holographic Analysis of Femtosecond Laser-Induced Photodisruption in Ocular Tissue. In: Proc. of SPIE, 2014, Vol. Vol. 8941 89410E-1.

**Saerchen**, Emanuel; Liedtke, Susann; Schlage, Fabian; Will, Fabian; Lubatschowski, Holger: Characterization of Fs-Laser induced unintended, periodic Structures in Hydroxy-Ethyl-Methacrylat (HEMA). In: Proc. of OSA-SPIE, 2013, Vol. 8803 880305-1.

**Saerchen**, Emanuel; Petrova, Irina; Petrov, Yuriy; Prough, Donald; Neu, Walter; Esenaliev, Rinat: Focused, wide-band, polymer-based optoacoustic transducers for noninvasive monitoring of total hemoglobin concentration and other blood variables. Proc. of SPIE, 2011, Vol. 7899 78994E-1.

**Saerchen**, Emanuel; Petrova, Irina; Petrov, Yuriy; Prough, Donald; Neu, Walter; Esenaliev, Rinat: Novel, Focused Optoacoustic Transducers for Accurate Monitoring of Total Hemoglobin Concentration and Oxyhemoglobin Saturation: Pre-clinical and Clinical Tests. Proc. of SPIE, 2010, Vol. 7564 75641I-1.

Garen, Walter; Braun, Volker; Neu, Walter; **Saerchen**, Emanuel; Teubner, Ulrich: Femtosecond laser shock wave velocity and density measurements around a spherical shock wave in air. 27th International Symposium on Shock Waves, 2009.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Lubatschowski bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat in der ROWIAK GmbH zu arbeiten und gleichzeitig zu promovieren. Ich konnte hierbei sehr viel lernen, sowohl im Industriealltag als auch beim wissenschaftlichen Arbeiten. Er hat es mir ermöglicht meine eigenen Ideen zu verwirklichen, mich in der Firma einzubringen und war mit Begeisterung und Ausgeglichenheit für meine Vorschläge offen. Danke für deine fachkundige und persönliche Unterstützung, die mich sehr voran gebracht hat.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Alexander Heisterkamp für die Übernahme des Korreferents und die vielen konkreten Anregungen zu dem bearbeiteten Thema. Die fachlichen Diskussionen haben mich unterstützt das Ziel meiner Promotion zu erreichen.

Mein Dank geht auch an Prof. Dr. Wolfgang Ertmer für die anfängliche Betreuung meiner Promotion. Weiterhin möchte ich Dr. Tammo Ripken dafür danken, dass ich im Laser Zentrum Hannover e.V. in einem herausragenden wissenschaftlichen Umfeld an meinem Promotionsthema arbeiten konnte und für konkrete Anregungen zu einzelnen Experimenten sowie der Korrektur der Dissertation. Dr. Björn Kemper danke ich, mir die Technik der digitalen Holographie näher gebracht zu haben sowie die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in den Lebenswissenschaften zu diskutieren und auch experimentell zu testen.

Ein ganz besonderer Dank geht an die Mitarbeiter des Hannoversches Zentrum für optische Technologien (HOT) Dr. Merve Wollweber, Martin Höhl und Dr. Ann-Kathrin Kniggendorf, die mir ermöglichten Raman-spektroskopische Analysen meiner bearbeiteten Proben durchzuführen und mir bei diversen Fragen der Auswertung zur Seite standen. Des Weiteren danke ich Taylan Tokan für die Anregungen und Hinweise zur Simulation des Temperaturmodells als numerische Lösung der partiellen Differentialgleichung.

Ich danke im Besonderen meinen Studenten Sonja Veith, Susann Liedtke, Uluç Günay, Maximilian Huber, Oliver Kranz, Fabian Schlage, Kevin Biessy, Matthias Bittner, Johannes Wenzel, Martin Duderstadt, Felix Kraupner und Maximilian Kopp für die vielfältigen Beiträge zu meiner Promotion in Form von Abschlussarbeiten, Praktika oder als Unterstützung im Labor. Diese Beiträge haben eine wesentliche Grundlage meiner Arbeit gebildet und ich hoffe, dass die gemeinsamen Laborstunden euch ebenso viel Erkenntnis und Spaß gebracht haben wie mir. Ich hoffe das Wakeboarden nach dem Feierabend war eine gelungene Abwechslung.

Im Speziellen möchte ich Felix Butzbach für die vielen Anregungen bei den automatisierten Auswerte-Algorithmen danken.

Ein großer Dank gilt den Mitarbeitern der ROWIAK GmbH, im Einzelnen Iris Traut, Elke Kollnitz, Mario Simons, Heike Hoffmann, Raphael Kluzik, Sven Denis Carl, Thorsten Janz und Holger Lubatschowski für die lustige Atmosphäre im Büro (z.B. der Boxsack), die starke Teamarbeit an neuen Entwicklungsprojekten rund um das Auge und den Möglichkeiten mir viele neue Sichtweisen über Arbeit, Familie und das Leben zu eröffnen.

Ein besonderer Dank geht auch an Fabian Will, Heiko Richter, Diego Ramirez und Birgitta Stolze von der ROWIAK LLS GmbH für die Betreuung und Unterstützung bei meinen Forschungsvorhaben aber auch die Erholung beim Boßeln und Grillen.

Im Besonderen möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Biomedizinische Optik im LZH für anregende Diskussionen und die tolle Atmosphäre u.a. beim Feierabendbier bedanken. Vielen Dank für die Unterstützung bei nationalen und internationalen Konferenzbesuchen mit einer haltenden Hand bei den Vorträgen und dem Anstoßen am Abend. Unvergesslich bleibt mir der Roadtrip zur Konferenz mit Nicole Kallweit, Jan Hahn und Martin Höhl in Erinnerung, welchen wir mit einer Achterbahnfahrt auf einem 329 m hohen Turm (Big Shot) begonnen haben. Fliegen kann so schön sein. Vielen Dank besonders Georgios Antonopoulos, Lena Nolte, Nicole Kallweit, und Nadine Tinne für die vielen Anregungen, die Zusammenarbeit im Labor, die Hilfe bei der Planung der Doktorarbeit und die wunderbare Atmosphäre im Büro mit Scooter und Weihnachtsmusik. Danke Alexander Krüger für die vielen Hinweise und wichtigen Besprechungen. Ein großes Dankeschön auch an Nadine Tinne, Stefan Kalies, Leilani Torres, für das Korrekturlesen der Arbeit.

Ich danke meinen Freunden in Hannover, Deutschland und der Welt, die mich über die letzten Jahre und Jahrzehnte begleitet haben und mich in meiner Entwicklung und Selbstverwirklichung unterstützt haben. Besonderer Dank geht an die Korrekturen von Simon Schulze und Nikolaus Särchen, die alle sprachlichen Unstimmigkeiten behoben hat. Ich revanchiere mich auch.

Vielen lieben Dank auch meinen Eltern Nikolaus und Cordula, die mir so vieles ermöglicht haben, mich bei allen Entscheidungen unterstützt haben und mich in schwierigen Situationen auffangen. Vielen Dank Vinzenz für die tollen Reisen, Tauchgänge und guten Diskussionen. Vielen Dank Franziska für deine Liebe und dass du diese Zeit mit mir durchgestanden hast.

Ich beende diese Arbeit mit einem Spruch, der mich immer an meine Großmutter erinnern wird: „Alles hat ein Ende, nur die Wurst hat zwei.“



## **Erklärung zur selbstständigen Anfertigung der Arbeit**

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie die Zitate deutlich kenntlich gemacht zu haben.

Hannover, den 19. Juli 2017